Brest

Série B
N° d'ordre : 19
N° de série: 17
N° d'enregistrement C.N.R.S.
A.O. 9106

# THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

François PETILLON

---

## *CONTRIBUTION A L'ETUDE DE COMPLEXES METALLIQUES DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3 ET D'AUTRES MOLECULES SOUFREES.*

---

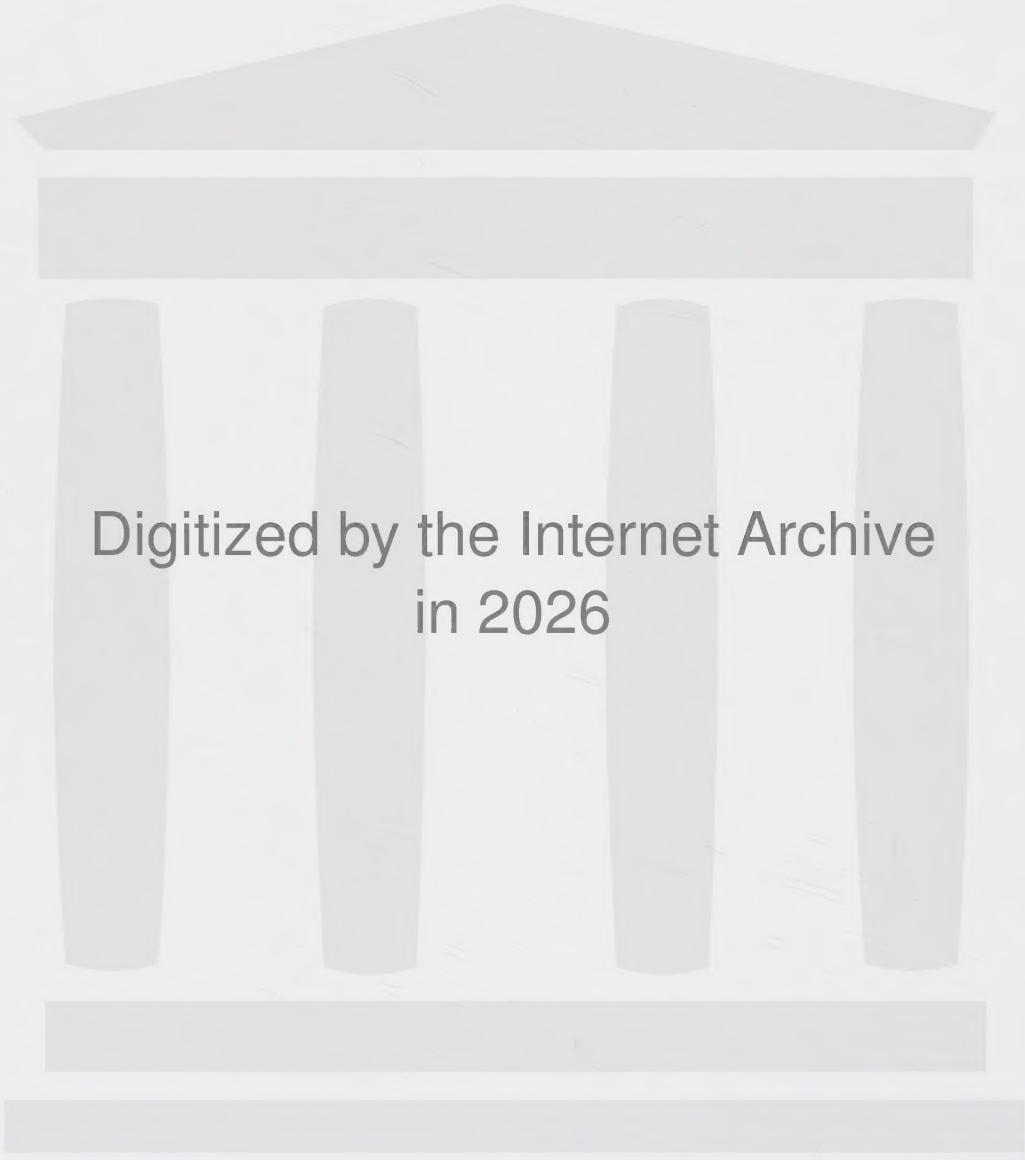
*Soutenue le 15 décembre 1973 devant la Commission d'examen :*

Président — M.J.E. GUERCHAIS, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale

Examinateurs — M.N. LOZAC'H, Professeur à l'Université de CAEN,
M.J. PRIGENT, Professeur à l'Université de RENNES,
M.R. GUGLIELMETTI, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

---

1973


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545812_0011

Série B
N° d'ordre : 19
N° de série: 17
N° d'enregistrement C.N.R.S.
A.O. 9106

# THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE
Unité d'Enseignement et de Recherche
SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

François PETILLON

---

*CONTRIBUTION A L'ETUDE DE COMPLEXES METALLIQUES DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3 ET D'AUTRES MOLECULES SOUFREES.*

---

*Soutenue le 15 décembre 1973 devant la Commission d'examen :*

| | |
|---|---|
| Président | M.J.E. GUERCHAIS, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale |
| Examinateurs | M.N. LOZAC'H, Professeur à l'Université de CAEN,<br>M.J. PRIGENT, Professeur à l'Université de RENNES,<br>M.R. GUGLIELMETTI, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale. |

---

1973

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Président : M. QUERRE Julien

---

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer,
Directeur : M. COURTOT Pierre (Chimie)

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles,
Directeur : Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline (Chimie).

---

| | | |
|---|---|---|
| Professeurs : | M. BELLON Louis | TP (Chimie) |
| | M. BOCLE Jean | T (Mathématiques) |
| | M. COURTOT Pierre | T (Chimie) |
| | Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline | TP (Chimie) |
| | M. DIDIER Jean | T (Géologie) |
| | M. GUERCHAIS Jacques | TP (Chimie) |
| | M. JOHANNIN Pierre | T (Physique) |
| | Mme MOREAU Mireille | TP (Biologie Végétale) |
| | M. PERESSE Joseph | T (Physique) |
| | M. QUERRE Julien | T (Mathématiques) |
| | M. SAUMAGNE Pierre | T (Chimie) |
| Professeurs sans chaire : | M. BABIN Claude | (Géologie) |
| | M. BERTHE Guy | (Mathématiques) |
| | M. GENIN Robert | (Physique) |
| | Mme GENIN-GAUCHER Janine | (Physique) |
| | Mme JOHANNIN-GILLES Andrée | (Physique) |
| | Mme LAHAYE Jacqueline | (Biologie Animale) |
| | M. LE FLOCH Jean | (Océanographie) |
| | M. PENOT Michel | (Biologie Végétale) |
| | M. PEYRAUD Claude | (Biologie Animale) |
| | M. SERPOLAY Roger | (Physique) |
| | M. STURTZ Georges | (Chimie) |
| | M. WOLFF Claude | (Physique) |
| Maîtres de Conférences : | M. BOLLEY Pierre | (Mathématiques) |
| | M. BROISE Michel | (Mathématiques) |
| | M. BRUTER Claude | (Mathématiques) |
| | M. CARVALLO Michel | (Mathématiques) |
| | M. GLEMAREC Michel | (Zoobiologie) |
| | M. GRAVELLE Michel | (Géologie) |
| | M. GUGLIELMETTI Robert | (Chimie) |
| | M. LAURANSAN Jacques | (Chimie) |
| | M. LUCAS Albert | (Biologie Animale) |
| | M. PELHATE Joseph | (Biologie Végétale) |
| | M. PICART Elie | (Physique) |
| | M. QUIVY Denis | (Physique) |
| | M. RENOUX André | (Physique) |
| | M. TOURNEMINE Georges | (Mathématiques) |

Mme GODET-THOBIE Christiane : Chargée d'Enseignement

M. PRIOL Yves : Secrétaire Général de l'Université

A la mémoire de ma mère,

A ma femme,

A mes enfants,

A tous ceux qui me sont chers.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Bretagne Occidentale sous la direction de Monsieur le Professeur J.E. GUERCHAIS. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait connaître les richesses de la chimie de coordination qu'il a su développer avec foi . Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je tiens à exprimer mes respectueux remerciements à Messieurs les Professeurs N. LOZAC'H, de l'Université de CAEN et J. PRIGENT, de l'Université de RENNES, pour l'honneur qu'ils me font en participant à mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur R. GUGLIELMETTI, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier le Dr D.M.L. GOODGAME, de l'Imperial College de LONDRES, et le Professeur J.P. ADLOFF, du Centre de Recherches Nucléaires de l'Université de STRASBOURG, pour l'enregistrement des spectres "Mössbauer" et R.P.E.

J'aimerais citer le Professeur J. TESTE de l'Université de MONTPELLIER qui, à BREST pendant plusieurs années, contribua à l'étude des dérivés organiques de la dithiole-1,2 thione-3. Que ceux qui m'ont guidé dans mon travail de synthèse organique, en particulier les Drs Y. POIRIER et J. BRELIVET, et Monsieur M. MAGUET, acceptent mes sincères remerciements.

Que le Dr P. L'HARIDON, de l'Université de RENNES, reçoive le témoignage de mon amitié pour l'enregistrement de spectres dans le lointain infrarouge.

Je ne saurais oublier mes collègues de laboratoire, en particulier Monsieur J.Y. CALVES pour sa collaboration ainsi que Monsieur J.M. LUZUNOU et Madame F. LE FLOCH, qui ont grandement facilité ce travail par une ambiance amicale et un esprit de collaboration.

Enfin, je tiens à remercier Madame J. L'HELGOUARC'H et tous ceux de l'Atelier de Reprographie à qui je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

# S O M M A I R E


Pages

Liste des coordinats organiques utilisés et des principales notations.

INTRODUCTION ..... 1

CHAPITRE I - COMPLEXES PSEUDO-TETRAEDRIQUES ET PLAN DU COBALT(II) ET DU NICKEL(II) AVEC DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3 ..... 8

INTRODUCTION ..... 8
RESULTATS ..... 10
1. Composés pseudo-tétraédriques du cobalt(II) 10
2. Composés pseudo-tétraédriques du nickel(II) 21
3. Composé plan du nickel(II) ..... 27
DISCUSSION ..... 32
1. Perturbations électroniques des ions métalliques par suite de la coordination .. 32
2. Stéréochimie des complexes iodés du nickel(II) ..... 35
3. Liaison métal-coordinat ..... 35
4. Couleurs des complexes ..... 37
CONCLUSION ..... 38
PARTIE EXPERIMENTALE ..... 38

Pages

CHAPITRE II - REDUCTION DES SELS DU CUIVRE(II), DU FER(III), DU VANADIUM(V) ET DU TITANE(IV) : FORMATION ET ETUDE DES COMPLEXES DE CUIVRE(I), DE FER(II), DE VANADIUM(IV) ET DE TITANE(III) AVEC LES DITHIOLE-1,2 THIONES-3 ..... 44

INTRODUCTION ..... 44

RESULTATS ..... 48

1. Complexes du fer(II) : $\{FeX_2L_2\}$ ..... 48
2. Complexes du cuivre(I) ..... 58
3. Composés du titane(III) ..... 66

DISCUSSION ..... 71

1. Réactions de formation des complexes : mécanismes; degré d'oxydation du métal ..... 71
2. Stéréochimie des complexes ..... 77
3. Influence de la nature et de l'encombrement stérique des coordinats sur le champ des coordinats, la covalence et la symétrie dans les composés $\{FeX_2L_2\}$. Discussion des résultats "Mössbauer"..... 79

CONCLUSION ..... 80

PARTIE EXPERIMENTALE ..... 81

CHAPITRE III - COMPLEXES PSEUDO-TETRAEDRIQUES OU OCTAEDRIQUES DE LA DITHIOLE-1,2 THIONE-3 ET DE SES DERIVES AVEC LE MERCURE(II), LE ZINC(II) et L'ETAIN(IV).. 90

INTRODUCTION ..... 90

RESULTATS ET DISCUSSION ..... 92

1. Composés du mercure(II) ..... 92
2. Composés du zinc(II) ..... 98
3. Composés de l'étain(IV) ..... 98
4. Etude par effet "Mössbauer" des complexes de l'étain(IV) ..... 101
5. Réactions de la dithiole-1,2 thione-3 sur $I_2$, $Br_2$ et les ions $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$ et $Zr^{4+}$ ..... 108

CONCLUSION ..... 108

PARTIE EXPERIMENTALE ..... 109

Pages

CHAPITRE IV - COMPLEXES MOLECULAIRES PENTACOORDINES ET TETRACOORDINES DU COBALT(II), NICKEL(II), FER(II) ET CUIVRE(I) AVEC LES (DIPHENYL-3,5 Δ4-THIADIAZOLINE-1,3,4 YLIDENE-2)*p*-METHOXYTHIOACETOPHENONE OU *p*-METHOXY-ACETOPHENONE ..... 116

INTRODUCTION ..... 116

Première partie

COMPLEXES PENTACOORDINES $\{MX_2L_2\}$: CONFIGURATION PYRAMIDE A BASE CARREE ..... 120

A. RESULTATS ..... 121
1. Mesures conductimétriques ..... 121
2. Diagrammes de DEBYE-SCHERRER ..... 122
3. Susceptibilités magnétiques ..... 125
4. Spectres électroniques ..... 126
5. Spectres infrarouges ..... 132

B. DISCUSSION ..... 143

Deuxième partie

COMPLEXES PENTACOORDINES $\{MX_2L_2\}$ : CONFIGURATION BIPYRAMIDE TRIGONALE ..... 152

A. RESULTATS ..... 152
1. Conductimétrie et magnétisme ..... 152
2. Diagrammes de DEBYE-SCHERRER ..... 153
3. Spectres électroniques ..... 153
4. Spectres infrarouges ..... 162

B. DISCUSSION ..... 165

CONCLUSION ..... 167

PARTIE EXPERIMENTALE ..... 167

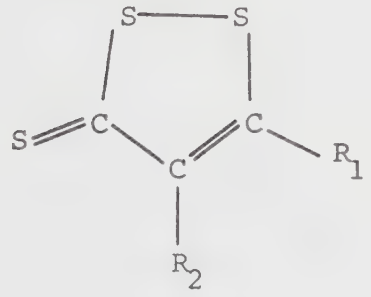
APPAREILLAGE ET ANALYSES ..... 174

CONCLUSION ..... 177

BIBLIOGRAPHIE ..... 182

# LISTE DES COORDINATS ORGANIQUES ET DES NOTATIONS

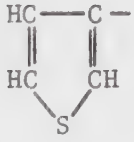
## A. Coordinats utilisés

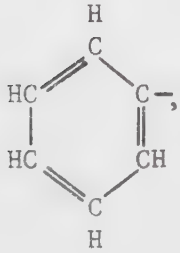
1. 

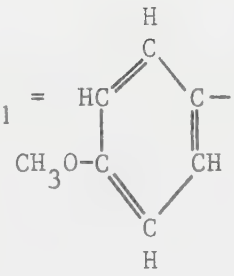
a) $R_1 = R_2 = H$ : $C_3H_2S_3$ *dithiole-1,2 thione-3*

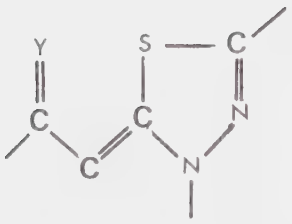
b) $R_1 = -CH_3$ , $R_2 = H$ : $C_4H_4S_3$ *méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3*

c) $R_1 = R_2 = -CH_3$ : $C_5H_6S_3$ *diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3*

d) $R_1 =$  , $R_2 = H$ : $C_7H_4S_4$ *thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3*

e) $R_1 =$  , $R_2 = H$ : $C_9H_6S_3$ *phényl-5 dithiole-1,2 thione-3*

f) $R_1$ =  , $R_2$ = H : $C_{10}H_8OS_3$ *p-méthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3*

2. 

a) Y = S : $L_S$ *(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone.*

b) Y = O : $L_O$ *(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxyacétophénone.*

## B. Notations

nm : nanomètre

L : notation générale d'un ligande

m.B.: unité de magnétisme, le magnéton de Bohr

Λ : conductivité molaire

- *notations concernant les spectres électroniques :*

Δ : valeur du champ des coordinats

B': constante de RACAH

- *notations concernant la spectroscopie infrarouge*

ν : vibration de valence

δ : vibration de déformation dans le plan

s : symétrique

as : asymétrique

- *notations concernant l'effet "Mössbauer"*

$\delta$ : déplacement isomère

$\Delta$ : éclatement quadrupolaire

- *notations concernant les diagrammes de Debye-Scherrer*

$d_{hkl}$ : distances interréticulaires

I : intensité relative

- *notations indiquant les intensités*

TF : très fort

F : fort

MF : moyen fort

M : moyen

Mf : moyen faible

f : faible

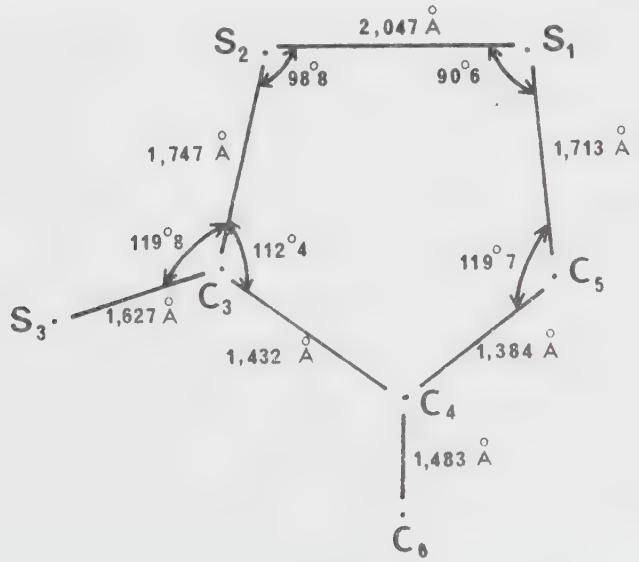
tf : très faible

ép : épaule.

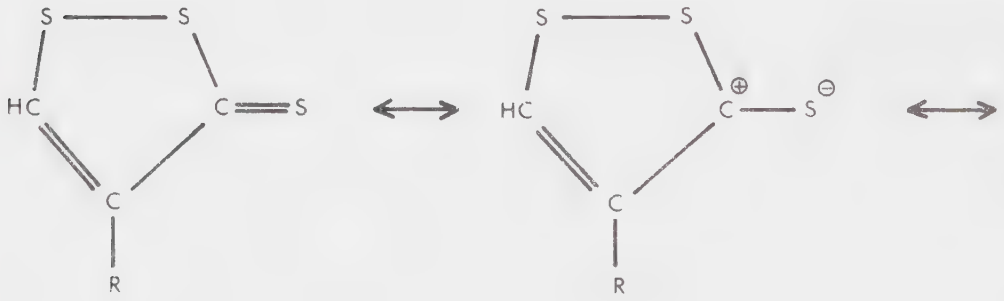
# INTRODUCTION GENERALE

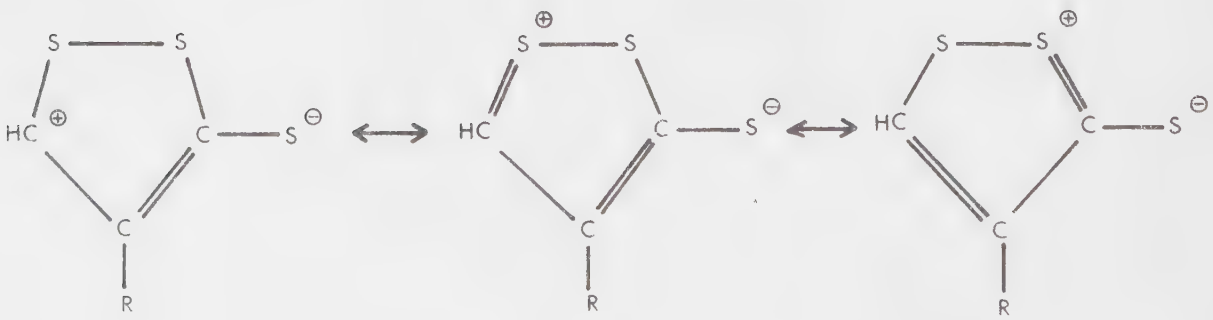
Du fait de leurs propriétés biologiques originales, nombre de composés soufrés reçoivent des applications très intéressantes. Parmi ceux-ci, la dithiole-1,2 thione-3 a fait l'objet de nombreuses études durant ces vingt cinq dernières années. Ses applications industrielles (pesticides (1), fungicides, lubrifiants) et pharmaceutiques (2-5) se développent et expliquent l'intérêt qu'elle suscite.

La dithiole-1,2 thione-3 non substituée, cycle à cinq atomes, cristallise sous forme de prismes rectangulaires rouge-brun dans le système quadratique avec 8 molécules par maille. Les paramètres calculés par HORDVIK (6) (a = 10,67 Å, c = 9,38 Å) sont très proches de ceux déterminés par nous-mêmes (a = 10,68 Å ± 0,02 Å, c = 9,42 Å ± 0,02 Å); les extinctions systématiques observées permettent de proposer pour ces cristaux le groupe d'espace $P4_2bc$. Les structures cristallines de certains des dérivés de la dithiole-1,2 thione-3 ont été déterminées. Ainsi ZASLOVSKII (7) a défini la maille cristalline de la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. Plus récemment, KEHL, JEFFREY et SHIONO (8,9) ont analysé la structure de la méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

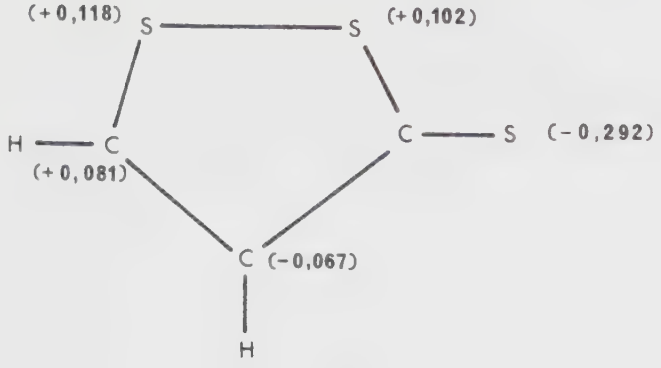


Ce cycle possède deux atomes de soufre, la longueur (2,047 Å) de la liaison $S_1$-$S_2$ est très proche de la moyenne (2,08 Å) obtenue par ABRAHAMS (10) pour 43 liaisons d'ordre un, et est sensiblement la même que dans les molécules cycliques $S_6$,$S_8$,$S_{12}$(11,12). En première approximation leur hybridation est tétraédrique, la quasi-planéité du squelette étant respectée par suite de la présence de trois atomes de carbone d'hybridation trigonale. 1,545 et 1,334 Å étant respectivement les longueurs d'une simple et double liaison carbone-carbone (13,14). Les liaisons $C_3$-$C_4$ et $C_4$-$C_5$ possèdent un ordre de 1,45 et de 1,70. Par ailleurs, les longueurs de $C_3$-$S_2$ (1,747 Å) et $C_5$-$S_1$ (1,713 Å) sont plus courtes qu'une simple liaison carbone-soufre (1,83 Å). Le caractère aromatique du cycle est donc appréciable. Quant à la liaison carbone-soufre du thiocarbonyle, elle est très proche de la double liaison (10), son ordre est même supérieur à celui trouvé dans la molécule de thiourée pour le groupement C=S. Toutes ces données sont en faveur d'une résonance entre différentes formes polaires :



Une telle nature de la dithiole-1,2 thione-3 a été confirmée par VORONKOV et coll. (15) par la mesure des moments dipolaires. Ces auteurs ont déterminé, par la méthode L.C.A.O.-M.O, la structure électronique de plusieurs dérivés. Ils concluent à une charge négative du soufre de la fonction thione :




A partir de cette "carte" électronique, on peut envisager les centres actifs de ce donneur face à des accepteurs métalliques ou halogénés.

Les trois atomes de soufre sont susceptibles de se lier au métal. La délocalisation des électrons dans le cyle rend possible la formation de complexes $\pi$ . Cependant la polarité du soufre exocyclique, possédant une orbitale donneuse libre, devrait le rendre plus "vulnérable" vis-à-vis des accepteurs métalliques.

Toutes ces données expliquent la réactivité de la dithiole-1,2 thione-3 vis-à-vis des sels métalliques et des halogènes. Aussi le nombre des complexes métalliques isolés avec cette molécule soufrée est important. Jusqu'à présent, ce sont essentiellement les complexes avec les sels des métaux lourds qui ont été mis en évidence (voir tableau I, première colonne). On remarquera que ces composés correspondent en majorité à des ions métalliques "mous" de la classification de PEARSON (16), ceci probablement en raison de leur attrait pour l'atome de soufre polarisable. L'absence, dans la première colonne du tableau I, de complexes de la dithiole-1,2 thione-3 avec le fer(II), le cobalt(II) et le nickel(II) est surprenante. En effet, ces ions métalliques possèdent, d'après la classification de PEARSON, un caractère acide

TABLEAU I

Complexes métalliques des dithiole-1,2 thiones-3.
Classification "H.S.A.B." de PEARSON (16).

| Composés signalés dans la littérature | | Composés étudiés dans ce travail |
|---|---|---|
| *{$BiCl_3L$} | (17-19) | {$HgCl_2L$} |
| {$Pb(CH_3COO)_2L_n$} | (18) | {$HgBr_2L$} |
| *{$HgCl_2L$} | (17,18,20-23) | {$HgBr_2L_{1,5}$} |
| *{$HgCl_2L_2$} | (24) | {$HgI_2L$} |
| {$HgBr_2L_n$} | (17) | {$SnCl_4L_2$} |
| *{$AuCl_3L$} | (17,20) | {$SnBr_4L_2$} |
| {$AuCl_4L_n$} | (2) | {$ZnCl_2L_2$} |
| *{$PtCl_4L_2$} | (17,18) | {$ZnBr_2L_2$} |
| *{$SbCl_3L$} | (18,19,21) | {$ZnI_2L_2$} |
| *{$SbCl_5L$} | (19,21) | {$CuClL_3$} |
| *{$SnCl_4L$} | (19) | {$CuBrL_3$} |
| *{$SnCl_4L_2$} | (18,19,21,23) | {$CuClL_2$} |
| {$SnCl_2L_n$} | (24) | {$CuBrL_2$} |
| *{$CdCl_2L$} | (22) | {$Cu(NO_3)L_2$} |
| *{$CdCl_2L_2$} | (17,18) | {$Cu(ClO_4)L_3$} |
| *{$CdI_2L_2$} | (18) | {$NiBr_2L_2$} |
| *{$AgNO_3L$} | (17,20,22) | {$NiI_2L_2$} |
| *{$AgNO_3L_2$} | (18) | {$CoCl_2L_2$} |
| *{$PdCl_2L_2$} | (17,25,26,27) | {$CoBr_2L_2$} |
| *{$ZnCl_2L$} | (17,18) | {$CoI_2L_2$} |
| {$CuCl_2L_n$} | (2,22) | {$FeCl_2L_2$} |
| {$Cu_2Br_2L_n$} | (17) | {$FeBr_2L_2$} |
| {$FeCl_3L_n$} | (17,28) | {$FeI_2L_2$} |
| | | {$TiCl_3L_2$} |
| | | {$TiBr_3L_2$} |
| | | {$TiBr_3L_{1,5}$} |
| | | {$TiCl_3L_{1,5}$} |

Classification "H.S.A.B." de PEARSON

Acides mous

$Cu^+$, $Ag^+$, $Au^+$, $Hg^+$, $Pd^{2+}$, $Cd^{2+}$,
$Pt^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Pt^{4+}$, $I_2$, $Br_2$.

Acides durs

$Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Mn^{2+}$,
$Al^{3+}$, $Co^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Ti^{4+}$, $Sn^{4+}$.

Intermédiaires

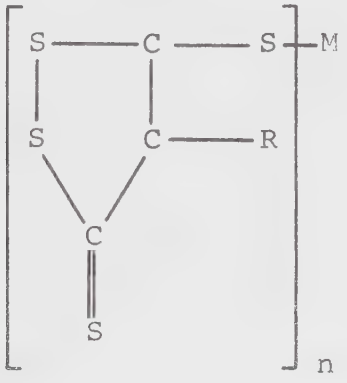
$Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Sn^{2+}$, $Bi^{3+}$.

* : pour ces produits, les auteurs donnent une analyse centésimale ou tout au moins proposent une formule;

L : coordinat dithiole-1,2 thione-3;

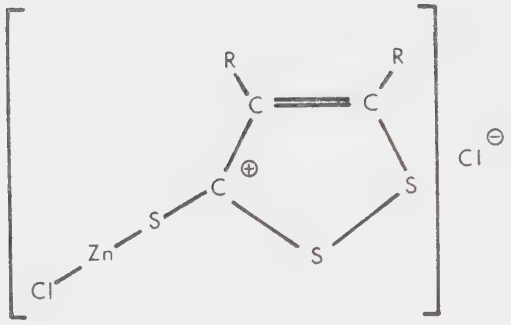
n : le nombre de molécules L coordinées au métal ne semble pas connu des auteurs.

intermédiaire entre la "dureté" et la "mollesse" qui devrait permettre d'envisager favorablement leur réactivité vis-à-vis du soufre du coordinat. Or, de nombreux auteurs (17,22,24-27,29) ont souligné l'impossibilité d'isoler leurs complexes avec la dithiole-1,2 thione-3. Nous ne pensons pas que BROWN (30) et la "MONSANTO" (31) aient comblé cette lacune en signalant la formation, en milieu aqueux, de composés du nickel(II), du cobalt(II) et du zinc(II) avec la mercapto-5 dithiole-1,2 thione-3, utilisés dans l'industrie comme accélérateurs de la vulcanisation du caoutchouc ou comme pigments. En effet, ces complexes doivent être considérés comme les sels métalliques d'un mercaptan et non d'une dithiole-1,2 thione-3 comme l'indique d'ailleurs la formulation des composés proposée par les auteurs :




où M représente un atome de métal, et n un nombre entier dont la valeur est fonction de la valence de M.

Jusqu'à présent les complexes des dithiole-1,2 thiones-3 avec les sels des métaux lourds avaient été principalement isolés en vue de leur caractérisation ou de l'analyse de traces de métaux dans les solutions (24,25,26), et à notre connaissance aucune donnée structurale n'existait sur ces composés. Ainsi l'absence de techniques suffisamment élaborées à l'époque ne permit pas à LOZAC'H d'émettre un jugement définitif sur le problème de la coordination de la dithiole-1,2 thione-3 au métal (21). Cette question fut reprise pas LANDIS (2) qui proposait la structure suivante pour un composé du zinc(II) :



En l'absence de données physiques, une telle stéréochimie nous a semblé peu satisfaisante et nous avons pensé que le problème de la coordination de la dithiole-1,2 thione-3, évoqué par LOZAC'H , restait entier, ce qui a justifié notre étude.

Afin de vérifier si la non-obtention de complexes de la dithiole-1,2 thione-3 avec les éléments de transition cobalt(II) et nickel(II) était conjoncturelle, nous avons étudié, dans divers solvants, l'action de ces ions sur de tels coordinats organiques. Une série de composés $\{CoX_2L_2\}$, $\{NiX_2L_2\}$ (où X est l'halogène et L la molécule organique) a été ainsi isolée. Différentes méthodes physiques nous permettront de préciser, dans le chapitre I, la géométrie des produits obtenus. Nous discuterons du mode de coordination de la molécule soufrée au métal central.

Des composés du fer(III) et de la dithiole-1,2 thione-3 ont été cités dans la littérature (tableau I), or l'ion $Fe^{3+}$ est un acide "dur". Dans le chapitre II, nous verrons le comportement de ce ligande soufré vis-à-vis de $Cu^{2+}$ et d'accepteurs "durs", possédant une charge positive élevée, tels que $Fe^{3+}$ et $Ti^{4+}$.

De nombreux exemples de composés de la dithiole-1,2 thione-3 avec Hg(II), Sn(IV) et même Zn(II), ont été signalés précédemment (tableau I), mais aucun renseignement concernant leur stéréochimie n'existe à leur sujet. Afin de préciser les modes de liaison et l'entourage du métal central dans ces produits nous avons, dans le chapitre III, étudié quelques nouveaux complexes moléculaires de ces ions métalliques. Dans ce chapitre nous discuterons de la réactivité, vis-à-vis de la dithiole-1,2 thione-3, des ions classés comme "acides durs" par PEARSON et parmi

lesquels nous trouvons $Sn^{4+}$.

Bien que potentiellement multidentates, les dithiole-1,2 thiones-3 dans la majorité des complexes isolés sont monodentates. Il était intéressant d'étudier le comportement d'une autre molécule soufrée, à plusieurs atomes donneurs, vis-à-vis d'ions métalliques. C'est ainsi que l'action des (diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2)*p*-méthoxythioacétophénone et *p*-méthoxyacétophénone sur différents métaux de la première série de transition, conduit à la formation de complexes de symétries diverses qui feront l'objet d'une étude dans le chapitre IV; nous discuterons de l'influence de la stéréochimie des ligandes sur l'entourage du métal central.

La structure moléculaire des composés que nous avons isolés n'a pu être établie de façon définitive, mais à l'aide de diverses méthodes physiques (spectroscopie dans l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet, diffraction des rayons X, effet Mössbauer, résonance paramagnétique électronique, magnétisme, conductimétrie) nous tenterons d'en préciser la stéréochimie.

# CHAPITRE I

## COMPLEXES PSEUDO-TETRAEDRIQUES ET PLAN DU COBALT(II) ET DU NICKEL(II) AVEC DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3

## I N T R O D U C T I O N

Le caractère "acide intermédiaire" de $Co^{2+}$ et $Ni^{2+}$ a permis à ces ions de former de nombreux complexes avec divers donneurs soit "durs" tels l'oxygène et l'azote, soit "mous" tels l'arsenic, le phosphore et le soufre. La réactivité de ce dernier vis-à-vis de ces métaux est particulièrement intéressante : c'est ainsi que lorsqu'il se trouve en compétition au sein d'une même molécule avec une autre base "dure", il prédomine le plus souvent et rentre dans la sphère de coordination. C'est le cas pour la thiourée et ses dérivés substitués qui avec le cobalt(II) et le nickel(II) donnent des composés tétraédriques, octaédriques ou plans dans lesquels le métal central est lié au coordinat organique par le soufre (32-38). De même, la thiazolidine-thione-2 (39) et les tétrazoline-thiones-5 (40,42), cycles à cinq atomes, ou les thiolactames (43,44) réagissent préférentiellement par l'intermédiaire de leur atome de soufre. Ces données suggèrent qu'en présence du soufre les ions $Co^{2+}$ et $Ni^{2+}$ se comportent comme des acides "mous", aussi il était surprenant que, jusqu'à présent, aucun complexe de ces métaux avec la dithiole-1,2 thione-3 n'ait été signalé.

Dans ce travail nous avons donc entrepris de fixer différentes dithiole-1,2 thiones-3 sur des halogénures du cobalt(II) et du nickel(II).

Les composés suivants seront décrits dans ce chapitre :

. Les dihalogénobis(dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II) et nickel(II)

- $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ vert
- $\{CoBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ vert-sombre
- $\{CoI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ marron
- $\{NiI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ sombre

. Les dihalogénobis(méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II) et nickel(II)

- $\{CoI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ brun
- $\{NiBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ rouge-vineux
- $\{NiI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ sombre

. Les dihalogénobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II) et nickel(II)

- $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ vert
- $\{CoBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ vert
- $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ sombre

. Les dihalogénobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II) et nickel(II)

- $\{CoCl_2(C_7H_4S_4)_2\}$ vert
- $\{CoBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ brun
- $\{CoI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ rouge-brique
- $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ sombre

. Les dihalogénobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II) et nickel(II)

- $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ vert
- $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ vert-olive
- $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ grenat
- $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ sombre
- $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\},H_2O$ brun
- $\{NiI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ vert-sombre

## A. RESULTATS

### 1. Composés pseudo-tétraédriques du cobalt(II)

#### *1.1. Mesures conductimétriques*

Les complexes sont solubles dans la plupart des solvants organiques usuels. Les valeurs de leur conductivité mesurée dans le nitrométhane ou le nitrobenzène, à température ambiante, sont suffisamment faibles pour que l'on puisse leur attribuer une structure moléculaire (voir tableau I).

TABLEAU I

Conductivités molaires de $\{CoX_2L_2\}$ à température ambiante en $ohm^{-1}\ mole^{-1}\ cm^2$

| Composés | nitrométhane Λ | C | nitrobenzène Λ | C |
|---|---|---|---|---|
| $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 13 | $10^{-3}$ M | - | - |
| $\{CoBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 18 | " | 6 | $10^{-4}$ M |
| $\{CoI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 24 | " | 14 | $5.10^{-4}$ |
| $\{CoI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 42 | $5.10^{-4}$ | 11 | " |
| $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 19 | $10^{-3}$ | 1 | " |
| $\{CoBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 17 | " | - | - |
| $\{CoCl_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 9 | " | 2 | " |
| $\{CoBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 11 | " | 6 | " |
| $\{CoI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 16 | " | 14 | " |
| $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 11 | " | 8 | $2.10^{-4}$ |
| $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 17 | " | 12 | " |
| $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 18 | " | 17 | " |
| Composés moléculaires | 20-24(45) | | 1-10(47,48) | |
| Composés 1/1 | 70-80(46) | | 16-25(49,50) | |

### *1.2. Mesures des susceptibilités magnétiques*

Les grandeurs des moments magnétiques μ (tableau II) montrent que, dans les composés isolés, le cobalt(II) est à haut spin. Un entourage pseudotétraédrique de l'ion central peut être envisagé d'après ces valeurs.

TABLEAU II

Moments magnétiques de $\{CoX_2L_2\}$ à température ambiante

| Composés | μ en m.B. | Composés | μ en m.B. |
|---|---|---|---|
| $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 4,5 | $\{CoCl_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 4,5 |
| $\{CoBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 4,5 | $\{CoBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 4,6 |
| $\{CoI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 4,5 | $\{CoI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 4,7 |
| $\{CoI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 4,6 | $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 4,5 |
| $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 4,4 | $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 4,5 |
| $\{CoBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 4,5 | $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 4,5 |

Valeurs usuelles des moments magnétiques du cobalt(II) pour une symétrie :

- tétraédrique : 4,3-4,7 m.B. (haut spin)
- octaédrique : 4,7-5,4 m.B. "
- plane : 2,2-2,9 m.B. "

### *1.3. Spectres électroniques*

Les spectres électroniques des complexes enregistrés à l'état solide et en solution dans les solvants organiques présentent quelques différences. La bande située dans le spectre par réflectance vers 15000 $cm^{-1}$ que nous attribuons à la transition $\nu_3$ est quelque peu affectée dans celui des complexes en solution dans le nitrométhane où elle est plus structurée et centrée à une fréquence plus élevée (voir tableau III). Cette différence est vraisemblablement due à un effet de solvant ou à une légère solvolyse. Malgré cette légère modification de l'environnement du cobalt en solution,

TABLEAU III

Spectres électroniques d'absorption des coordinats organiques et des complexes $\{CoX_2L_2\}$.

| Composés | Etat | Absorptions en $cm^{-1}$ |
|---|---|---|
| $C_3H_2S_3$ | A | 27100,22220,20740 |
| $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | A | 23580,18650,16340,14880,13930,7460,5970 |
| | B | 17540(238),16530(305),15750(260),15040(295) |
| $\{CoBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | A | 18510,15460,14770,13910,7220,5850 |
| | B | 16830(295),15950(483),15270(515) |
| $\{CoI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | A | 14260,13460,7720,6830,5590 |
| | B | 16000(420),15040(730),14490(895),13600(550), 12500(130) |
| $C_4H_4S_3$ | A | 26520,23690,20000,18180 |
| $\{CoI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | A | 20000,14490,7180,5620 |
| $C_5H_6S_3$ | A | 26170,23530,20740 |
| $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | A | 25640,22570,20000,16230,15040,13400,7360,5710 |
| $\{CoBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | A | 25190,22570,19800,15480,14600,13330,7240,5620 |
| $C_7H_4S_4$ | A | 31540,23810,20830,18940 |
| $\{CoCl_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | A | 23810,20700,19530,14600,8030,6210,5400 |
| | B | 17390(323),16390(430),15870(404),14920(260) |
| $\{CoBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | A | 18860,14600,13890,7750,6020,5350 |
| | B | 16810(318),15800(500),15380(520) |
| $\{CoI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | A | 22720,18860,13160,7140,5000 |
| | B | 16000(390),15270(530),14490(520),13600(350) |
| $C_9H_6S_3$ | A | 25190,21000 |
| $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | A | 24510,20410,16260,15150,13370,7200,5810 |
| | B | 17420(310),16470(390),15700(330),14920(360) |
| $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | A | 24390,20410,14880,13510,7490,5660 |
| | B | 16780(360),15870(570),15200(620) |
| $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | A | 23040,18720,13070,7340,5850,5060 |
| | B | 16130(320),15100(580),14550(720),13700(460) 12500(300) |

- A : à l'état solide
- B : en solution dans le nitrométhane ($10^{-3}$M)
- entre parenthèses : les valeurs du coefficient d'extinction molaire ($mole^{-1}cm^2$).

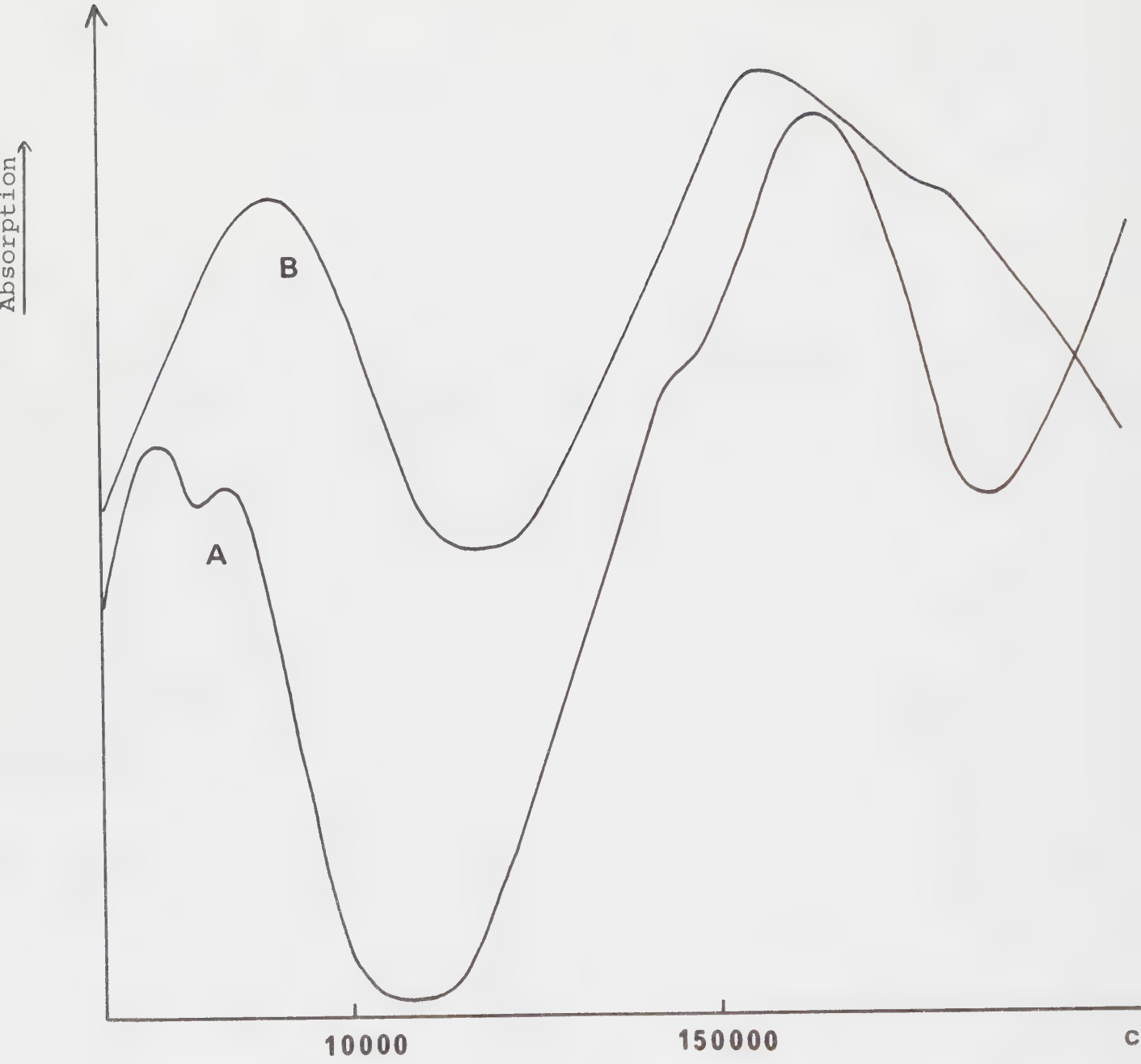



Figure 1 - Spectre électronique des complexes
(à l'état solide)
- A : $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$
- B : dibromobis(2-picoline)cobalt(II) (62)
composé p-tétraédrique.

nous pouvons considérer la valeur du coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\sim 500$ mole$^{-1}$ cm$^2)$ de la bande assignée à $\nu_3$ comme caractéristique d'une structure tétraédrique.

Les fréquences des bandes déterminées sur les spectres par réflectance sont typiques d'un entourage pseudo-tétraédrique du cobalt(II) (fig.1). La bande structurée située vers 15000 cm$^{-1}$ peut être attribuée à la transition $\nu_3$ autorisée par spin $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$. Le massif noté à 6000 cm$^{-1}$ dans une symétrie $T_d$ correspond à la transition $\nu_2$, $^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$. La complexité de cette dernière absorption a été antérieurement (51) expliquée par un effet de couplage spin-orbite, mais dans le cas présent le dédoublement pourrait être aussi dû à un abaissement de symétrie de l'entourage immédiat du cobalt(II) de $T_d$ à $C_{2v}$ (52). En effet, deux ou trois bandes sont observées (voir fig.1 et tableau III); l'interdistance des pics du doublet ou du triplet relatif à $\nu_2$ est supérieure à la séparation des composantes de la bande $\nu_2$ dans des composés de symétrie cubique. Il en résulte que, par suite de l'éclatement du niveau $^4T_1(F)$ en trois niveaux de la symétrie $C_{2v}$, trois transitions sont attendues : $^4A_2 \rightarrow {}^4B_1$, $^4A_2 \rightarrow {}^4A_2$, $^4A_2 \rightarrow {}^4B_2$ dans l'ordre d'énergies croissantes.

Les spectres des complexes isolés sont assez voisins de ceux obtenus avec les composés du cobalt(II) dans un entourage tétraédrique régulier. Nous pouvons donc considérer qu'il est légitime de calculer la valeur du champ des coordinats $\pi$ et celle de l'intégrale de répulsion électronique de RACAH B' en fonction des fréquences $\nu_2$ et $\nu_3$ par la résolution des équations établies par UNDERHILL et BILLING (53). Les énergies $\nu_2$ et $\nu_3$ ont été déterminées par une estimation visuelle du centre de gravité des bandes situées vers 14000 et 6000 cm$^{-1}$. Les différents paramètres du champ cristallin ont été rassemblés dans le tableau IV.

Dans la région spectrale 30000-20000 cm$^{-1}$ les intensités des bandes des complexes sont importantes. Toute assignation dans ce domaine est sujette à erreur car les transitions possibles $\pi$ chevauchent les transitions internes des coordinats (tableau III).

TABLEAU IV

Attribution des bandes d'absorption des spectres électroniques. Paramètres de $\{CoX_2L_2\}$.

| Composés | $^4A_2(F) \xrightarrow[\text{en cm}^{-1}]{\nu_2} {}^4T_1(F)$ | $^4A_2(F) \xrightarrow[\text{en cm}^{-1}]{\nu_3} {}^4T_1(P)$ | $\Delta$ en $cm^{-1}$ | B' en $cm^{-1}$ | $\beta = \frac{B'}{B}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 6940 | 15290 | 4040 | 675 | 0,70 |
| $\{CoBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 6460 | 14260 | 3760 | 630 | 0,65 |
| $\{CoI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 6290 | 13570 | 3660 | 590 | 0,61 |
| $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 6430 | 15110 | 3720 | 692 | 0,71 |
| $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 6200 | 14220 | 3590 | 643 | 0,66 |
| $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 5900 | 13070 | 3360 | 593 | 0,61 |
| $\{CoCl_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 6010 | 14750 | 3300 | 724 | 0,75 |
| $\{CoBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 5700 | 14220 | 3280 | 671 | 0,69 |
| $\{CoI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 5650 | 13160 | 3270 | 600 | 0,62 |

B = constante de RACAH de l'ion l'ion $Co^{2+}$ (967 $cm^{-1}$)

*1.4. Spectroscopie infrarouge*

FABIAN et MAYER (54), d'une part, GENTRIC et SAUMAGNE (55) d'autre part, ont analysé les spectres infrarouges et Raman de plusieurs dérivés de la dithiole-1,2 thione-3 et ont proposé différentes attributions concernant plus particulièrement le noyau dithiole. Ils ont situé de façon définitive la position de la vibration de valence $\nu C=S$. Récemment les derniers auteurs par une analyse en coordonnées normales, ont confirmé les résultats des études précédentes. Il apparaît impossible (56) d'individualiser les vibrateurs du cycle, chaque vibration résultant de la superposition de plusieurs mouvements à l'intérieur du noyau. Pour l'attribution des vibrations fondamentales de la dithiole-1,2 thione-3 nous nous référerons plus particulièrement à ces travaux.

Les vibrations de la dithiole-1,2 thione-3 sont perturbées par suite de sa coordination avec le cobalt(II) (voir l'exemple du tableau V).

TABLEAU V

Déplacement des bandes d'absorption de la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 dans le complexe $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$

| $C_5H_6S_3$ * Absorption en $cm^{-1}$ | $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ *Absorption en $cm^{-1}$ |
|---|---|
| 1515 (F) | 1482 (F) |
| 1304 (F) | 1340 (F) |
| 1162 (F) | 1164 (F) |
| 1030 (MF) | 1015 (MF) |
| 958 (F) | 978 (F) |
| 893 (M) | 919 (M) |
| 515 (MF) | 530 (M) |
| 393 (M) | 400 (M) |
| 357 (MF) | 344 (MF) |

* spectres des solides en suspension dans le nujol.

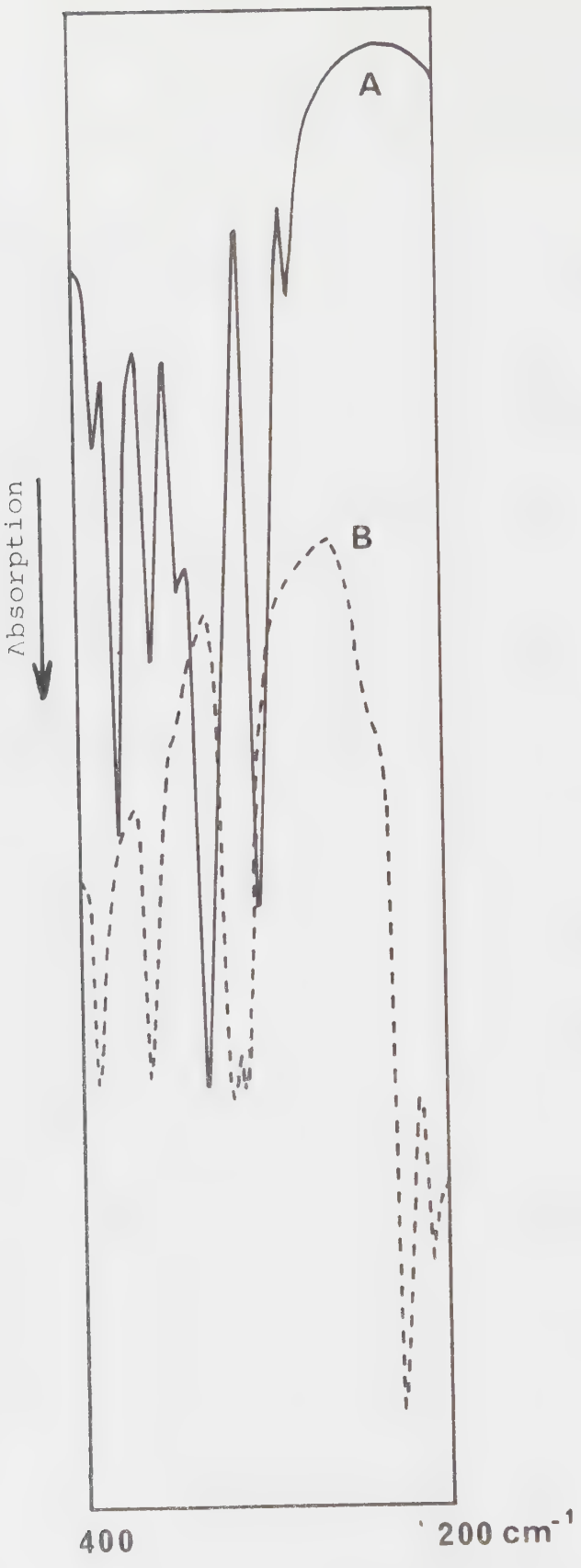



Figure 2 - Spectres dans le loitain infrarouge.

- A : $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$
- B : $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$

Dans le tableau VI nous proposons une assignation des principales bandes des complexes $\{CoX_2L_2\}$ entre 2000 et 200 $cm^{-1}$.

L'identification de tous les pics dans le domaine spectral 400-200 $cm^{-1}$ est rendue délicate par suite de la présence d'absorptions dues aux coordinats organiques et surtout par le déplacement que subissent celles-ci du fait de la coordination. Cependant, en nous basant sur des études récentes (57-60) dans le lointain infrarouge, concernant les complexes de même stéréochimie, une attribution des principales bandes a pu être proposée(tableau VII).

Dans l'hypothèse d'un entourage $C_{2v}$ de l'ion métallique, quatre vibrations de valence métal-atome donneur, actives en infrarouge, sont attendues. Les bandes de vibration $\nu M-X$ ont été identifiées par comparaison des spectres des différents halogénocomplexes $\{CoX_2L_2\}$ (fig.2). En effet, la fréquence $\nu Co-X$ dépend de la nature de l'halogène et diminue quand on passe du chlore à l'iode. Pour des composés tétraédriques la grandeur de ce déplacement est telle que (57) :

$$\frac{\nu M-Br}{\nu M-Cl} \simeq 0,77 \text{ et } \frac{\nu M-I}{\nu M-Cl} \simeq 0,65$$

Sur les spectres des complexes chlorés nous observons trois bandes de fortes ou moyennes intensités aux environs de 330,290 et 310 $cm^{-1}$. La dernière reste sensiblement à la même fréquence dans les composés bromés et iodés tandis que les premières sont déplacées vers les faibles nombres d'onde. Nous pouvons donc assigner ces bandes situées vers 330 et 290 $cm^{-1}$ aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique $\nu Co-Cl$. Les fréquences des bandes situées aux environs de 310 $cm^{-1}$, presque indépendantes de l'halogène, correspondraient aux vibrations $\nu Co-S$.

Sur les spectres des composés $\{CoX_2(C_3H_2S_3)_2\}$, nous avons noté la présence d'une bande de forte intensité vers 210 $cm^{-1}$. Ce pic, indépendant de X, n'apparaît pas sur les spectres des autres complexes et nous pensons qu'il est attribuable à une vibration de déformation $\delta Co-S-C$ ou à une fréquence de combinaison.

TABLEAU VI

Attribution des principales bandes* de la dithiole-1,2 thione-3 dans leurs complexes $\{CoX_2L_2\}$ entre 2000 et 200 $cm^{-1}$

| Composés | νS-S ou νC-C | νC=S | γC-H | noyau | δC=S | γC=S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_2S_3$ | 1463<br>562 | 1172 | 786 | 381 | 356 | 264 |
| $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1446<br>558 | 1188<br>1182 | 809<br>803 | 385 | 377<br>365 | 334 |
| $\{CoBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1445<br>558 | 1187<br>1182 | 808<br>803 | 388 | 373<br>368 | 332 |
| $\{CoI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1450<br>554 | 1182 | 806 | 384 | 364 | 330 |
| $C_7H_4S_4$ | 1477<br>552 | 1190 ou<br>1186 | 838 | 387 | 347 ou<br>333 | |
| $\{CoCl_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1454<br>555 | 1197 ou<br>1192 | 846 | 391 | 361 ou<br>380 | |
| $\{CoBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1450<br>555 | 1194 ou<br>1190 | 847 | 393 | 359 ou<br>349 | |
| $\{CoI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1450<br>556 | 1195 ou<br>1190 | 847 | 390 | 358 ou<br>348 | |
| $C_9H_6S_3$ | 1484<br>537 | 1185 | 848 | 389 | 345 | 216 |
| $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1474<br>1464<br>539 | 1223<br>1207 | 844<br>832 | 387 | 366 | 349 |
| $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1464<br>536 | 1203 | 835 | 388 | 366 | 352 |
| $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1464<br>539 | 1204 | 838 | 395 | 366 | |

* spectres des solides pastillés dans KBr de 2000 à 450 $cm^{-1}$ et en suspension dans le nujol entre 450 et 200 $cm^{-1}$.

TABLEAU VII

Attribution des bandes métal-coordinats*

| Composés | νCo-X | νCo-S | δCo-S-C ou fréquence de combinaison |
|---|---|---|---|
| $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 326(F), 293(M) | 309(F) | 207(F) |
| $\{CoBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 254(F), 228(M) | 309(F) | 209(F) |
| $\{CoI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 218(F) | 311(F) | 207(F) |
| $\{CoI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 221(F), 202(M) | 297(f), 280(F) | |
| $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 330(TF) | 292(F) | |
| $\{CoBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 258(F), 225(M) | 292(MF) | |
| $\{CoCl_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 330(F), 299(MF) | 316(F) | |
| $\{CoBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 255(F), 222(M) | 317(F), 307(M) | |
| $\{CoI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 219(TF) | 316(F), 305(M) | |
| $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 337(F), 284(f) | 306(F) | |
| $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 260(F), 222(M) | 319(M), 310(F) | |
| $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 224(TF) | 319(M), 312(M) | |

* spectres des solides en suspension dans le nujol.

## 2. Composés pseudo-tétraédriques du nickel(II)

### *2.1. Mesures conductimétriques*

Les complexes iodés sont peu solubles dans les solvants usuels, et s'y décomposent rapidement. De vert-sombre les solutions deviennent jaunes ou brunes au bout de quelques minutes. Même les solutions acétoniques ne sont pas très stables à faible concentration. Il a donc été impossible de mesurer leur conductivité.

Les composés bromés ont pu être solubilisés soit dans le nitrométhane, soit dans le nitrobenzène sans décomposition apparente. Leurs conductivités dans ces solvants sont indiquées dans le tableau VIII, et leurs grandeurs indiquent une structure moléculaire.

TABLEAU VIII

Conductivités molaires des composés du nickel(II) en $ohm^{-1}mole^{-1}cm^2$.

| Composés | nitrométhane | | nitrobenzène | |
|---|---|---|---|---|
| | Λ | C | Λ | C |
| $\{NiBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 27 | $10^{-3}$M | 2 | $5.10^{-4}$M |
| $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 18 | $5.10^{-4}$M | 1 | " |
| $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\},H_2O$ | 46 | " | 9 | " |

### *2.2. Mesures des susceptibilités magnétiques*

Dans tous ces produits le nickel(II) est à haut spin, les valeurs des moments magnétiques sont en faveur d'un entourage pseudo-tétraédrique de l'ion central(voir tableau IX).

TABLEAU IX

Moments magnétiques à température ambiante

| Composés | μ en m.B. | Composés | μ en m.B. |
|---|---|---|---|
| $\{NiBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 3,5 | $\{NiI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 3,7 |
| $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 3,3 | $\{NiI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 3,6 |
| $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\},H_2O$ | 3,4 | $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 3,6 |
| | | $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 3,3 |

Valeurs usuelles des moments magnétiques du nickel(II) pour une symétrie :

- tétraédrique : 3,2-4,0 m.B. (haut-spin)
- octaédrique : 2,7-3,3 m.B. "

*2.3. Spectres électroniques*

Nous n'étudierons que les spectres électroniques des complexes à l'état solide par suite de la décomposition en solution de la majorité des produits.

Dans le domaine de fréquence 3000-17000 $cm^{-1}$ les spectres par réflectance mettent en évidence trois à quatre bandes principales, caractéristiques d'un environnement pseudo-tétraédrique du nickel(II) (61) (fig.3 et tableau X). Dans une symétrie $T_d$, trois transitions autorisées par spin sont attendues dans le visible. Par suite de l'abaissement de la symétrie à $C_{2v}$ la transition $\nu_3$, $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$, apparaît en général sous la forme de trois composantes ($^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$, $^3T_1 \rightarrow {}^3B_1$, $^3T_1 \rightarrow {}^3B_2$), de même que la transition $\nu_1$, $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$; seule $\nu_2$ n'est pas en général affectée (62). Sur les spectres des composés $\{NiI_2L_2\}$ une bande unique, assez intense, située vers 9000 $cm^{-1}$ peut être assignée à la transition $\nu_2$, $^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$. Les complexes $\{NiBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$, $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ et $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\},H_2O$ se distinguent, essentiellement, des autres produits du nickel(II) par le dédoublement de l'absorption attribuée à $\nu_2$; un tel éclatement, rare pour

TABLEAU X

Spectres électroniques des complexes du nickel(II)
à l'état solide.

| Composés | Absorptions en $cm^{-1}$ |
|---|---|
| $C_3H_2S_3$ | 27100,22220,20740 |
| $\{NiI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 27930,25120,20240,17480,13280,8980,6000,4160 |
| $C_4H_4S_3$ | 26520,23690,20000,18180 |
| $\{NiBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 19800,15630,13890,9430,8770,5520 |
| $\{NiI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 27140,23810,19570,17640,16080,11750,9020,5490,4470 |
| $C_5H_6S_3$ | 26170,23530,20740 |
| $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 28090,23920,19460,17860,11780,9110,5360,4480 |
| $C_7H_4S_4$ | 31540,23810,20830,18940 |
| $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 30300,22830,20250,17920,12190,9410,7750,6780,4810 |
| $C_9H_6S_3$ | 25190,21000 |
| $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 23980,21730,20000,18150,14530,9900,8930,7460,4950 |
| $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\},H_2O$ | 24690,22570,19600,18000,13890,9900,8920,7290,5060 |

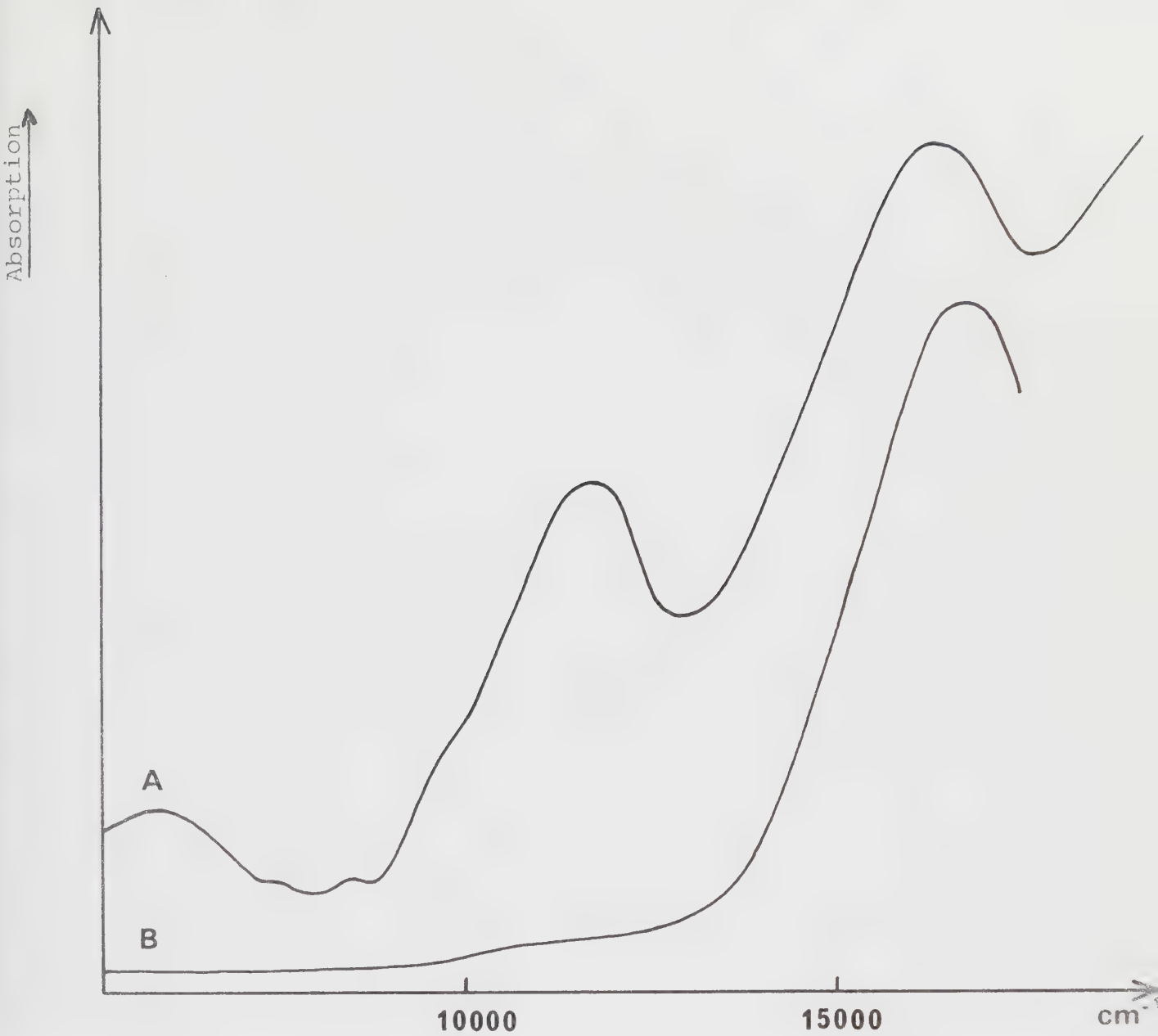



Figure 3 - Spectres électroniques des complexes
(à l'état solide)
- A : $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$
- B : $\{NiI_2(C_9H_6S_3)_2\}$

une symétrie tétraédrique, a été noté par d'autres auteurs, en particulier par HOLT et CARLIN (33) avec une thiourée substituée. Un massif, d'intensité notable, apparaissant entre 15000 et 11000 $cm^{-1}$ serait l'enveloppe des pics correspondant à la transition $\nu_3$. L'identification de $\nu_1$ est plus délicate du fait de la présence dans le proche infrarouge de bandes de vibration carbone-hydrogène des coordinats organiques. Cependant les absorptions notées entre 4000 et 6000 $cm^{-1}$ peuvent être assignées à la transition $\nu_1$ qui dans nos composés présentent, en général, deux composantes. Sur les spectres des complexes bromés avec la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 et de $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ on observe une ou deux bandes de très faibles intensités vers 6700 et 7400 $cm^{-1}$ qui correspondent très probablement aux transitions interdites par spin $^3T_1(F) \rightarrow {}^1D$. De même l'épaule à 16080 $cm^{-1}$ sur le spectre de $\{NiI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ serait due à une transition interdite $^3T_1(F) \rightarrow {}^1G$. Etant donné son intensité, le pic noté vers 17800 $cm^{-1}$ est assignable à un transfert de charge. Cette bande signalée par OUCHI et coll. (63,64) entre 24000 et 21000 $cm^{-1}$, se retrouve donc pour nos composés à une fréquence anormalement basse et est responsable de la couleur sombre des produits étudiés. Au-delà de 20000 $cm^{-1}$ il est difficile d'attribuer les différentes absorptions présentes sur les spectres, en effet, les bandes dues aux coordinats organiques interfèrent avec celles d'éventuelles transitions des complexes (voir tableau X).

Les valeurs des champs des coordinats $\Delta$ et celles des intégrales de répulsion électronique de RACAH B' ont été calculées à partir des fréquences $\nu_2$ et $\nu_3$ par la résolution des équations établies par UNDERHILL et BILLING (53) dans le cadre d'une symétrie tétraédrique (voir tableau XI).

### *2.4. Spectres infrarouges*

Nous observons sensiblement les mêmes perturbations que pour les composés correspondants du cobalt(II); la bande de vibration $\nu C{=}S$ est encore légèrement déplacée vers les hautes fréquences par rapport au coordinat libre; dans le cas de $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ elle est abaissée de 6 $cm^{-1}$.

TABLEAU XI

Assignation des bandes d'absorptions des spectres des composés du nickel(II)

et leurs paramètres électroniques ($cm^{-1}$)

| Composés | $\{NiI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | $\{NiBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | $\{NiI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $^3T_1(F) \xrightarrow{\nu_1} {}^3T_2(F)$ | ∿4160, 6000 | 5520 | 4470, 5490 | 4480, 5360 | 4810 | 4950 |
| $^3T_1(F) \longrightarrow {}^1D$ | | | | | 6780, 7750 | 7460 |
| $^3T_1(F) \xrightarrow{\nu_2} {}^3A_2(F)$ | 8980 | 9430 | 9025 | 9115 | 9410 | 9900 |
| $^3T_1(F) \xrightarrow{\nu_3} {}^3T_1(F)$ | 13280 | 15150 | 11750 | 11780 | 12190 | 14530 |
| $^3T_1(F) \longrightarrow {}^1G$ | | | 16080 | | | |
| Transfert de charge | 17480 | 19800 | 17640 | 17860 | 17920 | 18150 |
| $\Delta$ | 4480 | 5080 | 4830 | 4880 | 5040 | 5320 |
| B' | 650 | 768 | 548 | 545 | 565 | 710 |
| $\beta = \frac{B'}{B}$ | 0,63 | 0,74 | 0,53 | 0,52 | 0,55 | 0,68 |

Pour des complexes tétraédriques de type $\{NiBr_2L_2\}$ et $\{NiI_2L_2\}$ CLARK et WILLIAMS (57) attribuent les vibrations $\nu$Ni-Br et $\nu$Ni-I, respectivement à des bandes notées vers 260 et 220 $cm^{-1}$. Les absorptions d'intensités notables, pointées vers ces longueurs d'onde sur les spectres de nos composés, peuvent donc être identifiées à des vibrations métal-halogène (voir tableau XII et fig.4). Vers 300 $cm^{-1}$ deux pics supplémentaires apparaissent sur les spectres des composés $\{NiBr_2L_2\}$ , ils peuvent être attribués à une vibration $\nu$Ni-S; l'identification de cette vibration pour les complexes iodés est plus délicate, seules apparaissent dans cette région des bandes de faibles intensités.

Les spectres infrarouges de $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)\}$ et de $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\},H_2O$ sont essentiellement différenciés par l'existence des pics caractéristiques de l'eau, pointés vers 3400 et 1600 $cm^{-1}$.

### *2.5. Diagrammes de DEBYE-SCHERRER*

Les spectres de poudre des composés du nickel(II) ont été comparés à ceux des complexes correspondants du cobalt(II); $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ et $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$, en particulier,ont des diagrammes quasi identiques qui suggèrent leur isotypie (voir tableau XIII).

## 3. Composé plan du nickel(II)

Plusieurs préparations successives de $\{NiI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ donnent des composés de moments magnétiques différents. Si, le plus souvent, le complexe isolé est diamagnétique, il a été obtenu des échantillons de moments variant entre 0,5 et 1,2 m.B. Les spectres électroniques de ces derniers présentent vers 8000 $cm^{-1}$ une légère épaule, inexistante sur ceux des composés de moments nuls. Une analyse centésimale identique est obtenue pour ces divers échantillons.

La grandeur de la susceptibilité magnétique et l'allure du spectre électronique de ce complexe iodé suggèrent un entourage plan du métal. Dans l'hypothèse d'une symétrie $D_{2h}$ quatre absorptions sont théoriquement attendues (65). Trois bandes sont observées (voir fig.3);

TABLEAU XII

Attributions proposées des principales bandes d'absorption des coordinats organiques et de leurs complexes dans l'infrarouge (§)

| Composés | νS-S ou νC-C | νC=S | νnoyau | δC=S | γC=S | νNi-X | νNi-S | νNi-S + δnoyau |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_2S_3$ | 1463(TF)<br>562(MF) | 1164(F) | 380(TF) | 354(M) | 264(M) | | | |
| $\{NiI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1456(F)<br>554(MF) | 1180(F) | 387(MF) | 363(MF)* | 338(tf)* | 230(tf)†<br>211(MF) | 320(tf) | |
| $C_4H_4S_3$ | 1520(F)<br>560(F) | 1178(F) | 380(F) | 316(Mf) | 218(f) | | | |
| $\{NiBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 1492(F)<br>558(MF) | 1188(F) | 382(M) | 355(Mf) | | 250(F)<br>218(M) | 302(Mf)<br>284(M) | 460(f) |
| $\{NiI_2(C_4H_4S_3)_3\}$ | 1482(F)<br>557(F) | 1188(F) | 382(F) | 355(Mf) | 290(f)* | 230(ép)†<br>210(F) | 300(f) | 458(f) |
| $C_5H_6S_3$ | 1515(MF) | 1162(F) | 393(M) | 344(MF) | 228(f) | | | |
| $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 1486(MF) | 1156(F) | 397(Mf) | 356(M) | 290(tf)* | 228(ép)†<br>210(M) | 368(f)† | |
| $C_7H_4S_4$ | 1477(F)<br>552(M) | 1184(F)<br>ou<br>1179(ép) | 387(Mf) | 347<br>ou (f)<br>343 | 216(f) | | | |
| $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1446(F)<br>550(M) | 1184(F) | 390(M) | 359(tf)<br>349(tf) | | 229(ép)†<br>214(MF) | 317(Mf) | 589(M) |
| $C_9H_6S_3$ | 1480(F)<br>532(MF) | 1180(F) | 390(Mf) | 344(Mf) | 217(tf) | | | |
| $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1460(F)<br>530(M) | 1198(F) | 398(Mf) | 367(Mf) | | 255(MF)<br>217(M) | 320(M)<br>316(ép) | |

§ : spectres des solides en suspension dans le nujol

* : cette bande peut être également due à une vibration νNi-S

† : attribution incertaine.

TABLEAU XIII

Diagrammes de DEBYE-SCHERRER de $\{MBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ avec M = Co(II) et Ni(II)

| $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | | $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | |
|---|---|---|---|
| $d_{hk\ell}$(en Å) | I | $d_{hk\ell}$(en Å) | I |
| 10,10 | f | 9,93 | f |
| 9,16 | M | 9,07 | M |
| 7,65 | f | 7,59 | f |
| 6,96 | MF | 6,91 | MF |
| 6,25 | tf | 6,19 | tf |
| 5,67 | tf | 5,61 | tf |
| 5,29 | Mf | 5,24 | Mf |
| 4,80 | M | 4,77 | M |
| 4,58 | M | 4,55 | M |
| 4,43 | tf | 4,33 | tf |
| 4,00 | M | 4,05 | M |
| 3,86 | f | 3,90 | f |
| 3,46 | M | 3,46 | M |
| 3,22 | MF | 3,20 | MF |
| 3,10 | f | 3,11 | f |
| 2,81 | f | 2,79 | f |
| 2,69 | Mf | 2,68 | Mf |
| 2,63 | f | 2,62 | f |
| 2,46 | f | 2,46 | f |

celle située vers 16000 $cm^{-1}$, très intense, est d'attribution aisée. L'identité de l'épaule, notée à 18750 $cm^{-1}$, est douteuse, elle peut être due soit à une transition d-d, soit à un transfert de charge. La troisième bande est très faible et se présente sous la forme d'une légère épaule vers 11200 $cm^{-1}$, elle est attribuable soit à une transition interdite par spin, soit à la transition d-d($\nu_1$), cette dernière possibilité nous semble plus probable car une telle absorption a été observée par d'autres auteurs sur les spectres de produits soufrés (66). Selon LEVER (62) un composé de symétrie plane se distingue d'un dérivé tétraédrique ou octaédrique par l'absence sur son spectre électronique de bandes au deçà de 10000 $cm^{-1}$. Ceci est une conséquence de la grandeur du champ cristallin dans un complexe plan, la différence d'énergie entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et l'orbitale la plus proche étant toujours supérieure à 10000 $cm^{-1}$. Vu l'incertitude existant sur l'identité des deux épaules (18750 $cm^{-1}$ et 11170 $cm^{-1}$), il est hazardeux de proposer une attribution définitive des bandes; cependant le massif, localisé à 16030 $cm^{-1}$, pourrait être dû à la transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3g}$.

La bande caractéristique de la vibration νNi-X (où X est un halogène) est située selon COATES et PARKIN (67) à des fréquences plus élevées dans les complexes plans que dans les tétraédriques. Ils assignent le pic pointé à 280 $cm^{-1}$ à la vibration de valence νNi-I dans le composé plan $\{Ni(Me_3P)_2I_2\}$, alors que pour un produit tétraédrique une telle absorption est située vers 220 $cm^{-1}$ (57). Dans ce dernier domaine le spectre de $\{NiI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ ne présente aucun pic, par contre deux bandes supplémentaires de forte et faible intensité apparaissent vers 290 $cm^{-1}$ (fig.4). Ceci confirme l'hypothèse d'un entourage plan du nickel(II) dans ce complexe iodé avec la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. L'absorption localisée à 380 $cm^{-1}$ correspond probablement à la déformation du vibrateur C=S, cependant son intensité étant très supérieure à celle estimée dans le coordinat libre, la vibration δC=S peut être couplée, avec une vibration νNi-S.

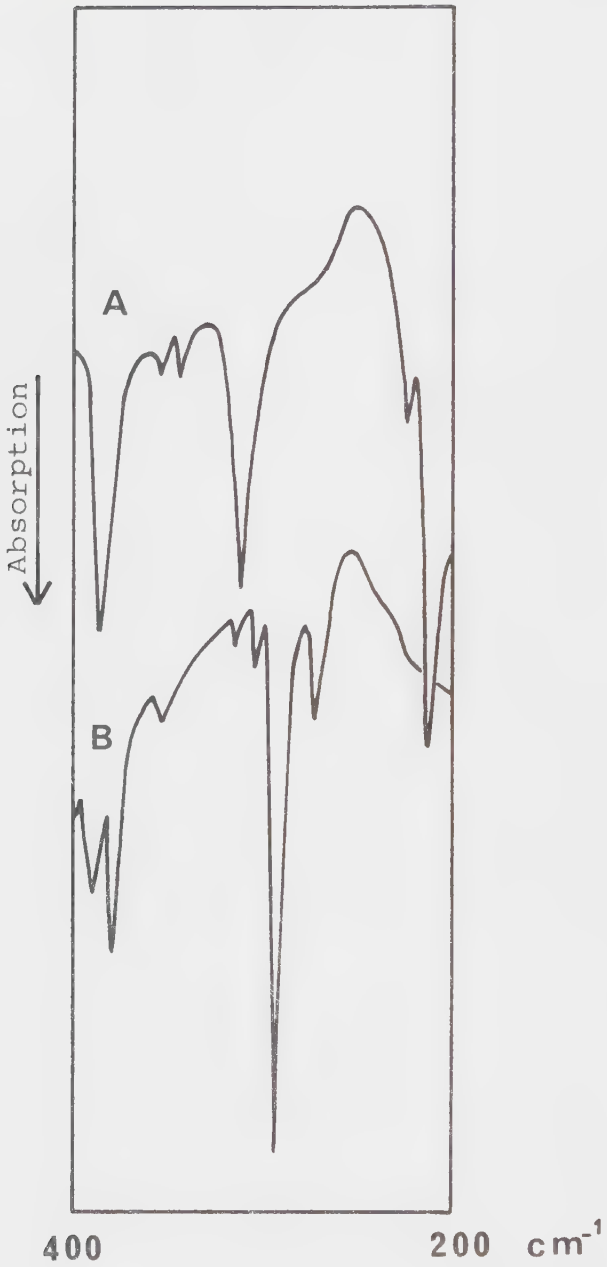



Figure 4 - Spectres dans l'infrarouge lointain des complexes :

- A : $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$
- B : $\{NiI_2(C_9H_6S_3)_2\}$

## B. DISCUSSION

### 1. Perturbations électroniques des ions métalliques par suite de la coordination

Le paramètre du champ cristallin Δ dépend à la fois de l'ion métallique, du coordinat et de la stéréochimie du complexe. Pour des ligandes donnés nous constatons (tableaux XIV et XI) que le champ créé autour d'un ion $Ni^{2+}$ est plus important que celui obtenu autour d'un ion $Co^{2+}$. Dans les deux séries étudiées du cobalt(II) et du nickel(II) les valeurs de Δ sont en accord avec l'ordre donné dans la série spectrochimique (51) : $I^- < Br^- < Cl^-$.

La comparaison des valeurs de Δ des complexes du cobalt(II) et du nickel(II) (tableaux IV et XI) fait apparaître une contradiction entre les résultats de ces deux séries. En effet, Δ diminue avec l'encombrement stérique croissant des substituants de la dithiole-1,2 thione-3 dans le cas des produits du cobalt(II), il augmente au contraire pour les composés du nickel(II). Dans un premier temps nous avons pensé que ce résultat surprenant trouvait son origine dans une disparité des deux séries métalliques exploitées, les complexes du cobalt(II) avec les diméthyl-4,5 et méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 n'ayant pas été étudiés à l'origine (68). Afin de rendre le parallèle entre les composés du nickel(II) et du cobalt(II) plus probant, nous avons complété la gamme des produits du cobalt par $\{CoI_2(C_4H_4S_3)_2\}$, $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ et $\{CoBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$. D'autre part nous avions déterminé par une estimation visuelle les énergies $\nu_2$ et $\nu_3$ à partir de leurs composantes dans le cas des complexes du cobalt(II) (68); pour vérifier l'authenticité de ces résultats nous avons calculé les grandeurs de $\nu_2$ et $\nu_3$ par une méthode normalement plus rigoureuse, celle des barycentres. Quelle que soit la méthode, les ligandes s'inscrivent dans la suite des Δ croissant avec l'encombrement stérique : $C_3H_2S_3 > C_4H_4S_3 > C_5H_6S_3 > C_9H_6S_3 > C_7H_4S_4$. Par conséquent cette différence de comportement des dithiole-1,2 thiones-3 vis-à-vis de $Co^{2+}$ et de $Ni^{2+}$ n'est pas fortuite. Nous n'avons trouvé aucune solution satisfaisante pour expliquer ce phénomène, car si la filiation obtenue à partir des complexes du cobalt(II) semble logique,

TABLEAU XIV

Champs des coordinats et constantes de RACAH de divers complexes (en $cm^{-1}$) du cobalt(II) et du nickel(II)

| Composés | A | | B | | C | | D | | E | | F | | G | | H | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Δ | B' | Δ | B' | Δ | B' | Δ | B' | Δ | B' | Δ | B' | Δ | B' | Δ | B' |
| $\{CoCl_2L_2\}$ | 4300 | 710 | 4200 | 710 | 4040 | 675 | 3870 | 651 | 3790 | 700 | 3720 | 692 | 3640 | 838 | 3340 | 712 |
| $\{CoBr_2L_2\}$ | 4200 | 670 | 4100 | 710 | 3760 | 630 | 3660 | 656 | 3700 | 670 | 3590 | 643 | 3620 | 815 | 3280 | 693 |
| $\{CoI_2L_2\}$ | 4100 | 690 | 3900 | 670 | 3660 | 590 | 3400 | 640 | 3600 | 640 | 3360 | 593 | 3260 | 741 | 3260 | 635 |

| Composés | I | | J | | K | | L | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Δ | B' | Δ | B' | Δ | B' | Δ | B' |
| $\{NiI_4\}^{2-}$ | 3350 | 572 | | | | | | |
| $\{NiI_2L_2\}$ | | | 5390 | 824 | 4480 | 650 | 4200 | 630 |

A : bromoimidazole (69); B : 2-méthylimidazole (70); C : dithiole-1,2 thione-3; D : ε-thiocaprolactame (44);

E : thiourée substituée (38); F : phényl-5 dithiole-1,2 thione-3; G : thiazolidinethione (71); H : sulfure de triphénylphosphine (59)

J : benzimidazole (72); K : dithiole-1,2 thione-3; L : thiourée substituée (36); I : $\{nBu_4N\}\{NiI_4\}$ (61).

celle résultant des composés du nickel(II) est plus curieuse. Un encombrement stérique important de la molécule coordinée peut diminuer la force du champ des coordinats par suite de l'allongement des liaisons Co-S, et contribue ainsi à l'obtention de valeurs de B' plus grandes du fait de l'augmentation du caractère ionique de ces mêmes liaisons (52). Pour les complexes du nickel(II), il semblerait au contraire que le caractère covalent de la liaison Ni-S croît parallèlement avec l'encombrement stérique des substituants des dithiole-1,2 thiones-3. Une conjugaison soit d'une liaison $\pi$ du thiényle, soit du groupement $CH_3$ avec une double liaison du cycle dithiolique, ou dans le cas de substituants méthyle d'un effet supplémentaire inductif + I du $CH_3$ expliqueraient le phénomène observé; ces deux contributions créent un excès de charges négatives sur le soufre de la fonction thione.

Dans le tableau XIV nous comparons les paramètres électroniques des complexes du cobalt(II) et du nickel(II) de la dithiole-1,2 thione-3 avec ceux de composés soufrés ou azotés. D'une manière générale, les champs créés sont plus importants lorsque le donneur est l'azote.

Il est reconnu que dans les composés tétraédriques du cobalt(II) et du nickel(II), les intégrales de répulsion électronique de RACAH B' sont plus faibles que celles de l'ion libre. Une telle variation s'explique par un recouvrement important des orbitales du coordinat et du métal, résultant de la délocalisation des électrons d du métal. Plus B' est faible, plus la covalence est grande, en raison d'un transfert de charge plus élevé dans la liaison $\sigma$ . Selon JORGENSEN (73), des ligandes donneurs très polarisables tels le soufre et l'iodure, produisent des effets néphélauxétiques très prononcés. Ceci explique la faiblesse des constantes de RACAH calculées pour nos complexes (tableaux IV et XI). CARLIN (34) étudiant le complexe tétraédrique du cobalt(II) avec l'éthylène thiourée $\{CoL_4\}^{2+}$ trouve pour B' une valeur de 650 $cm^{-1}$, ce qui fait classer ce coordinat à la limite inférieure de la série néphélauxétique. Avec les complexes iodés de la dithiole-1,2 thione-3 et du cobalt(II) nous descendons encore cette échelle puisque leurs intégrales de répulsion électronique voisinent 600 $cm^{-1}$. Pour certains composés iodés du nickel(II) nous trouvons des valeurs anormalement basses de B' (tableau XI). Les valeurs de $\beta$ pour les complexes $\{CoX_2L_2\}$ (tableau IV)

sont conformes à la série de JORGENSEN indiquant un pouvoir covalent des halogénures croissant dans l'ordre $Cl^- < Br^- \ll I^-$.

Les moments magnétiques des complexes du cobalt(II) (tableau II) sont relativement élevés. Vu ces valeurs et celles des champs des coordinats nous concluons que les constantes de couplage spin-orbite sont inférieures à celles de l'ion libre. Ceci s'explique par une augmentation du rayon orbital moyen de l'ion métallique, lors de sa coordination, par suite d'un accroissement de l'effet écran des électrons d résultant de l'interpénétration des nuages électroniques du métal et du ligande (51).

Les moments magnétiques des composés tétraédriques du nickel(II) varient de 3,3 à 3,7 m.B. Ils diminuent avec l'encombrement stérique des substituants de la molécule organique. Ceci provient d'une augmentation de la contribution orbitale avec la symétrie de l'édifice cristallin. En effet, dans un entourage tétraédrique régulier les trois orbitales $t_2$ ayant mêmes énergies, un électron peut sauter, sans difficulté, d'un niveau à l'autre d'où une contribution orbitale importante au moment magnétique. Avec une dissymétrie, la levée de dégénérescence rend plus difficile la circulation de l'électron, il en résulte une diminution de cette contribution.

## 2. Stéréochimie des complexes iodés du nickel(II)

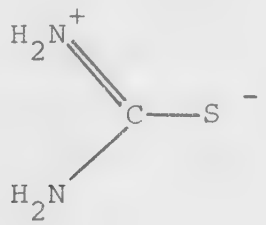
Les résultats de l'analyse centésimale sont en accord avec la formule globale $NiI_2L_2$. Deux géométries peuvent être imaginées : une structure moléculaire $\{NiI_2L_2\}$ ou une structure ionique du type $\{NiL_4\}^{2+}$ $\{NiI_4\}^{2-}$. L'absence de données conductimétriques ne permet pas d'exclure a priori cette dernière. Cependant la présence de l'absorption $\nu$Ni-I à des fréquences supérieures à celles observées par SABATINI et SACCONI (58) pour l'ion $\{NiI_4\}^{2-}$, soit 189 $cm^{-1}$, élimine l'hypothèse d'un complexe ionique.

## 3. Liaison métal-coordinat

La molécule organique se coordine au métal soit par le soufre de la fonction thione ou un des "soufre" du cycle, soit par addition sur la double liaison C=C. Cette dernière solution est à écarter par suite de

l'existence dans l'infrarouge lointain de bandes d'absorption caractéristiques de la vibration νCo-S ou νNi-S. La coordination par le soufre du groupement C=S semble, a priori, la plus probable, en effet cet atome est stériquement libre et serait plus susceptible de se lier au métal que ceux du noyau qui possèdent des orbitales dans des directions angulaires. Nous pensions que le seul examen des spectres infrarouges des complexes confirmerait sans ambiguité une telle hypothèse. En effet une liaison par le soufre de la thione perturberait la vibration νC=S et se traduirait par un abaissement de son ordre de liaison et un déplacement de l'absorption correspondante vers les basses fréquences. Or pour les composés étudiés, on observe une élévation de 2 à 30 $cm^{-1}$ du nombre d'onde de la vibration νC=S. Notons que les bandes attribuées dans les dithiole-1,2 thiones-3 aux vibrations νS-S du noyau ne sont guère plus perturbées que la νC=S dans les complexes isolés, et, elles se déplacent tantôt dans un sens tantôt dans un autre (voir l'exemple du tableau V); une coordination par un soufre du cycle ne peut être non plus retenue d'après ces résultats.

Sur les spectres des complexes métalliques de molécules renfermant la fonction thione, la plupart des auteurs observent un déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration νC=S par rapport au coordinat libre (36,43). Pour la thiourée YAMAGUCHI et coll. (74) interprètent ce phénomène par un affaiblissement du caractère π de la liaison C=S et la liaison soufre-métal se ferait pour une structure fortement polarisée de la thiourée par suite d'une augmentation du caractère σ de la liaison carbone-soufre.




Cependant, avec une molécule voisine de la dithiole-1,2 thione-3, la thiazolidinethione-2, de FILIPPO et PRETI (39) notent dans les complexes du cobalt(II) et du nickel(II) correspondants une faible perturbation vers les grands nombres d'onde de la vibration νC=S. Ces auteurs concluent cependant à une coordination du métal au ligande par ce soufre.

Les déplacements observés, dans les complexes métalliques, pour la vibration $\nu C=S$, par nous mêmes dans le cas de la dithiole-1,2 thione-3 et par de FILIPPO (39) dans le cas de la thiazolidinethione-2 sont-ils en contradiction avec une liaison $M^{n+}$-S,S soufre de la fonction thione ? Il ne nous semble pas, car, lors de la complexation de la molécule organique à l'ion métallique, la perturbation de la vibration $\nu C=S$ peut résulter à la fois d'un effet électronique et d'un effet mécanique. Or quand le premier est faible, la prédominance du second se traduit par un déplacement de l'ordre de 20 à 30 $cm^{-1}$ vers les hautes fréquences (75,76). Par ailleurs, nous avons dit précédemment qu'un effet néphélauxétique important se traduisait par une délocalisation des électrons d du métal vers les orbitales du coordinat, ceci permet de comprendre que la contribution électronique de la double liaison C=S à la coordination soit faible. D'autre part, dans le cas de la dithiole-1,2 thione-3, la "non pureté" des vibrations faisant intervenir le vibrateur C=S (environ 50% pour le $\nu C=S$ (56) ) pourrait expliquer l'élévation de la fréquence de la bande correspondant à l'élongation. Soulignons enfin que les bandes attribuées aux vibrations $\delta C=S$ et $\gamma C=S$ sont assez fortement perturbées (tableaux VI et XII), ce résultat ne peut être qu'en faveur de la liaison du métal au soufre de la fonction thione.

## 4. Couleurs des complexes

Pour nombre de composés leur couleur ne correspond pas avec celle généralement observée dans l'entourage géométrique proposé pour l'ion central. Ainsi certains complexes bromés ou iodés du cobalt(II) sont bruns ou même rouge-brique, couleurs théoriquement incompatibles avec une symétrie tétraédrique; seul un transfert de charge important peut expliquer une telle coloration. De même la couleur sombre des produits iodés du nickel(II) est due à la fréquence anormalement basse de la bande de transfert de charge située vers 18000 $cm^{-1}$.

## C O N C L U S I O N

La dithiole-1,2 thione-3, coordinat à soufre donneur, "base molle", selon PEARSON, réagit avec les sels de cobalt(II) et de nickel(II) pour donner des complexes de type $\{MX_2L_2\}$. Ces composés ont été étudiés à l'état solide. Un entourage pseudo-tétraédrique de l'ion central a été proposé pour l'ensemble des produits, seul le ligande phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 crée un champ plan autour du nickel(II). Le déplacement, dans les complexes de la bande attribuée à la vibration $\nu C=S$ dans la dithiole-1,2 thione-3, concorde avec une liaison faible métal-soufre de la fonction thione; un tel résultat est confirmé par la grandeur des constantes de répulsion électronique de RACAH.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### A. Produits de départ

Les dithiole-1,2 thiones-3 ont été préparées selon des procédés décrits dans la littérature (77,78) par action de $P_4S_{10}$ soit sur une dimercapto-propénone, soit sur le β,β'diéthoxypropionate d'éthyle dans le xylène à reflux; elles ont été recristallisées dans l'acétone ou le benzène.

Les halogénures de cobalt(II) employés sont des produits "Alfa Inorganics"; l'iodure de nickel est un sel "K & K Laboratories,Inc.".

### B. Synthèse des complexes

#### 1. Composés du cobalt(II)

Les halogénures de cobalt $CoX_2,nH_2O$ sont préalablement déshydratés soit à l'étuve, soit par chauffage, à reflux, dans le diméthoxypropane.

A 0,005 mole de dithiole-1,2 thione-3 dans 30 ml d'acétone environ on ajoute 0,0025 mole d'halogénure métallique solubilisé de même dans de l'acétone. La solution obtenue est évaporée partiellement, il précipite le complexe.

a) $\{CoCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *dichlorobis(dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoCl_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% | : | C | 18,09 | H | 1,01 | S | 48,30 | Co | 14,79 | Cl 17,80 |
| Tr.% | : | | 18,0 | | 0,99 | | 47,4 | | 14,1 | 17,8 |

b) $\{CoBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *dibromobis(dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoBr_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% | : | C | 14,79 | H | 0,82 | S | 39,48 | Co | 12,09 | Br 32,80 |
| Tr.% | : | | 14,9 | | 0,93 | | 38,6 | | 11,8 | 32,6 |

c) $\{CoI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *di-iodobis(dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoI_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% | : | C | 12,40 | H | 0,69 | S | 33,10 | Co | 10,14 | I 43,67 |
| Tr.% | : | | 12,7 | | 0,56 | | 33,0 | | 10,1 | 43,6 |

d) $\{CoI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ : *di-iodobis(méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoI_2C_8H_8S_6$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% | : | Co | 9,67 | I | 41,65 |
| Tr.% | : | | 9,8 | | 41,4 |

e) $\{CoCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ : *dichlorobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II*

Analyse pour $CoCl_2C_{10}H_{12}S_6$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% | : | Co | 12,74 | Cl | 15,64 |
| Tr.% | : | | 12,8 | | 15,4 |

*f)* $\{CoBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ : *dibromobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoBr_2C_{10}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | Co | 10,84 | | | Br | 29,41 | | | |
| Tr.% : | | 10,7 | | | | 29,3 | | | |

*g)* $\{CoCl_2(C_7H_4S_4)_2\}$ : *dichlorobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoCl_2C_{14}H_8S_8$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 29,89 | H | 1,43 | S | 45,60 | Co | 10,47 | Cl | 12,60 |
| Tr.% : | | 29,9 | | 1,45 | | 44,2 | | 10,2 | | 13,0 |

*h)* $\{CoBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ : *dibromobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoBr_2C_{14}H_8S_8$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 25,81 | H | 1,24 | S | 39,37 | Co | 9,19 | Br | 24,53 |
| Tr.% : | | 25,9 | | 1,11 | | 39,2 | | 8,8 | | 25,2 |

*i)* $\{CoI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ : *di-iodobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoI_2C_{14}H_8S_8$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 22,55 | H | 1,08 | S | 34,41 | Co | 7,90 | I | 34,05 |
| Tr.% : | | 22,5 | | 1,18 | | 34,4 | | 7,9 | | 33,8 |

*j)* $\{CoCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *dichlorobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoCl_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 39,27 | H | 2,19 | S | 34,94 | Co | 10,70 | Cl | 12,88 |
| Tr.% : | | 39,1 | | 2,20 | | 34,6 | | 10,8 | | 12,9 |

k) $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *dibromobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoBr_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 33,81 | H | 1,89 | S | 30,08 | Co | 9,22 | Br 25,00 |
| Tr.% : | | 33,5 | | 1,99 | | 29,5 | | 9,0 | 25,1 |

l) $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *di-iodobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)cobalt(II)*

Analyse pour $CoI_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 29,48 | H | 1,65 | S | 26,23 | Co | 8,03 | I 34,60 |
| Tr.% : | | 29,3 | | 1,67 | | 26,2 | | 7,9 | 34,6 |

## 2. Composés iodés du nickel(II)

Ils sont préparés de la même manière que ceux du cobalt(II).

a) $\{NiI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *di-iodobis(dithiole-1,2 thione-3)nickel(II)*

Analyse pour $NiI_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 12,40 | H | 0,69 | S | 33,11 | Ni | 10,10 | I 43,68 |
| Tr.% : | | 12,4 | | 0,83 | | 33,3 | | 10,0 | 43,4 |

b) $\{NiI_2(C_4H_4S_3)_2\}$ : *di-iodobis(méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3)nickel(II)*

Analyse pour $NiI_2C_8H_8S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 15,77 | H | 1,32 | S | 31,58 | Ni | 9,64 | I 41,67 |
| Tr.% : | | 15,8 | | 1,48 | | 31,6 | | 10,0 | 40,9 |

c) $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ : *di-iodobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)nickel(II)*

Analyse pour $NiI_2C_{10}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 18,95 | H | 1,89 | S | 30,19 | Ni | 9,21 | I 39,84 |
| Tr.% : | | 18,8 | | 2,08 | | 30,2 | | 9,0 | 39,6 |

d) $\{NiI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ : *di-iodobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)nickel(II)*

Analyse pour $NiI_2C_{14}H_8S_8$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 22,56 | H | 1,08 | S | 34,42 | Ni | 7,87 | I 34,05 |
| Tr.% : | | 22,6 | | 1,14 | | 34,0 | | 7,9 | 33,4 |

e) $\{NiI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *di-iodobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)nickel(II)*

Analyse pour $NiI_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 29,48 | H | 1,65 | S | 26,24 | Ni | 8,00 | I 34,62 |
| Tr.% : | | 29,4 | | 1,66 | | 26,2 | | 8,00 | 34,2 |

## 3. Composés bromés du nickel(II)

a) $\{NiBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$: *dibromobis(méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3)nickel(II)*

Le bromure de nickel $NiBr_2,nH_2O$ (0,0025 mole) est déshydraté au four sous courant d'azote. Il est ensuite dissous dans 20 ml d'éthanol anhydre, et on lui additionne 0,005 mole de coordinat solubilisé dans 120 ml d'éthanol et 30 ml de diméthoxypropane. La solution obtenue est chauffée à reflux, pendant 2 heures, puis on évapore la majeure partie du solvant, il précipite un solide rouge-vineux.

Analyse pour $NiBr_2C_8H_8S_3$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 18,65 | H | 1,56 | S | 37,35 | Ni | 11,40 | Br 31,03 |
| Tr.% : | | 18,8 | | 1,79 | | 37,2 | | 11,4 | 31,0 |

b) $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ *ou* $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\},H_2O$ :

*dibromobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)nickel(II)*

Le bromure de nickel $NiBr_2,nH_2O$ est déshydraté à 320°C au four sous courant d'azote, puis il est dissous dans un minimum d'éthanol anhydre. Au bromure de nickel on ajoute la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3; la solution éthanolique ainsi obtenue est portée à reflux pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on évapore la majeure partie du solvant, il précipite un solide noir-corbeau. Selon la qualité de l'éthanol utilisé* on obtient

soit le complexe A : $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$, soit le composé hydraté B : $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\},H_2O$.

* rigoureusement anhydre ou non.

Analyse pour A : $NiBr_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 33,82 | H | 1,89 | S | 30,09 | Ni | 9,18 | Br | 25,00 |
| Tr.% : | | 33,8 | | 2,01 | | 29,2 | | 9,2 | | 24,9 |

Analyse pour B : $NiBr_2C_{18}H_{14}OS_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 32,89 | H | 2,14 | S | 29,27 | Ni | 8,93 | Br | 24,32 |
| Tr.% : | | 32,1 | | 2,07 | | 28,6 | | 8,5 | | 25,0 |

# CHAPITRE II

## REDUCTION DES SELS DU CUIVRE(II), DU FER(III), DU VANADIUM(V) ET DU TITANE(IV) : FORMATION ET ETUDE DES COMPLEXES DE CUIVRE(I), DE FER(II), DE VANADIUM(IV) ET TITANE(III) AVEC LES DITHIOLE-1,2 THIONES-3

## I N T R O D U C T I O N

Nous venons de voir que l'obtention de complexes de la dithiole-1,2 thione-3, avec le cobalt et le nickel est possible, une généralisation avec tous les métaux de la première série de transition va maintenant être envisagée. Dans cette série, seuls le cuivre et le fer avaient retenu, jusqu'à présent, l'attention des auteurs. Trois composés avec $FeCl_3$, CuBr et $CuCl_2$ ont été signalés, mais le nombre de molécules soufrées liées à ces sels métalliques n'a pas été précisé (2,17,22,28). Le degré d'oxydation III du fer, dans le premier d'entre eux, paraît douteux; en effet le caractère "acide dur" de l'ion $Fe^{3+}$ rend très hypothétique une réaction du chlorure ferrique avec la base "molle" qu'est la dithiole-1,2 thione-3.

Nous avons ainsi étudié l'action des dithiole-1,2 thiones-3 sur des ions métalliques de la première série de transition ($Ti^{4+}$, $VO^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ et $Cu^{2+}$) dans divers solvants non aqueux. Selon la classification de PEARSON (16), $Ti^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Mn^{2+}$ et $VO^{3+}$ sont considérés comme des "acides durs" aussi les chances d'obtention de complexes de la dithiole-1,2 thione-3 avec ces ions sont faibles.

Dans ce chapitre nous discuterons du mode de formation et de la stéréochimie des composés de la dithiole-1,2 thione-3 avec le fer(II) et (III), le cuivre(I) et (II) et le titane(III) et (IV).Différentes méthodes physiques nous permettront de déterminer le degré d'oxydation du métal dans chaque complexe. La trop grande instabilité des produits isolés avec le vanadium(IV),dont le paramagnétisme a été vérifié, exclut leur étude générale.

Les composés suivants seront décrits dans ce chapitre :

- Les dihalogénobis(dithiole-1,2 thione-3)fer(II)

  - $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ rouge-vineux
  - $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ rouge-vineux
  - $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\},0,5CH_3OH$ vert-sombre
  - $\{FeI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ sombre

- Les dihalogénobis(méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)

  - $\{FeCl_2(C_4H_4S_3)_2\}$ rouge-brique
  - $\{FeBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ grenat

- Les dihalogénobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)

  - $\{FeCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ rouge-sombre
  - $\{FeBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ rouge-brique
  - $\{FeI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ marron

- Les dihalogénobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)

  - $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ marron
  - $\{FeI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ brun

- Les dihalogénobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)

- $\{FeCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ vert-sombre
- $\{FeBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ vert-sombre
- $\{FeI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ sombre

- Les dihalogénobis(*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)

- $\{FeCl_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ vert-sombre
- $\{FeBr_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ vert-sombre
- $\{FeI_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ noir

Nous préférons ne pas dénommer les complexes du cuivre(I) et du titane(III) à cause de l'incertitude concernant leur structure :

- $\{CuCl(C_3H_2S_3)_2\}$ noir
- $\{CuBr(C_3H_2S_3)_2\}$ brun
- $\{CuCl(C_4H_4S_3)_2\}$ noir
- $\{CuCl(C_7H_4S_4)_3\}$ noir
- $\{CuBr(C_7H_4S_4)_3\}$ noir
- $\{Cu(NO_3)(C_9H_6S_3)_2\}$ noir
- $\{Cu(C_9H_6S_3)_3\}(ClO_4)$ noir
- $\{TiCl_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}$ vert-sombre
- $\{TiBr_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\},1H_2O$ vert-sombre
- $\{TiCl_3(C_4H_4S_3)_2\},1H_2O$ vert-sombre
- $\{TiBr_3(C_4H_4S_3)_2\}$ noir
- $\{TiCl_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$ vert-sombre
- $\{TiBr_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\},1H_2O$ rouge-brun
- $\{TiCl_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ vert-sombre
- $\{TiBr_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ vert
- $\{TiBr_3(C_9H_6S_3)_{1,5}\}$ vert-sombre
- $\{TiCl_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ vert-sombre
- $\{TiBr_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ noir

TABLEAU I

Conductivités molaires dans le nitrométhane et moments magnétiques à température ambiante des composés $\{FeX_2L_2\}$

| Composés | $\Lambda$ ($ohm^{-1}mole^{-1}cm^2$) | $\mu$ (m.B.) | Composés | $\Lambda$ ($ohm^{-1}mole^{-1}cm^2$) | $\mu$ (m.B.) |
|---|---|---|---|---|---|
| $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 54 | 5,20 | $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 40 | 5,40 |
| $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 47 | 5,25 | $\{FeI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 56 | 5,50 |
| $\{FeI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 39 | 5,35 | $\{FeCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 35 | 5,20 |
| $\{FeCl_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 54 | 5,35 | $\{FeBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 30 | 5,10 |
| $\{FeBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 45 | 5,35 | $\{FeI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | - | 5,30 |
| $\{FeCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 51 | 5,15 | $\{FeCl_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 41 | 5,10 |
| $\{FeBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 42 | 5,35 | $\{FeBr_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 46 | 5,30 |
| $\{FeI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 44 | 5,30 | $\{FeI_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | - | 5,35 |

## A. RESULTATS

Aucun composé de la dithiole-1,2 thione-3 avec $Ti^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Mn^{2+}$ et $VO^{3+}$ n'a pu être isolé. Mais selon toute vraisemblance, ces ions, à l'exception de $Mn^{2+}$, sont réduits par le ligande. $Ti^{3+}$, $Fe^{2+}$ ou $VO^{2+}$ formés sont beaucoup plus "mous" que les ions dont ils dérivent, ils sont donc aptes à réagir avec le coordinat non transformé. Nous verrons que le cuivre(II) est aussi réduit par le ligande.

### 1. Complexes du fer(II) $\{FeX_2L_2\}$

#### *1.1. Mesures conductimétriques*

Les résultats de ces mesures (voir tableau I) dans le nitrométhane ($C = 10^{-3}M$) nous permettent de conclure à une structure moléculaire des complexes, et ceci malgré leur légère décomposition dans ce solvant.

#### *1.2. Susceptibilités magnétiques*

Les moments magnétiques (tableau I) à température ambiante, sont de l'ordre de grandeur de ceux obtenus habituellement pour les complexes pseudo-tétraédriques du fer(II) à spin élevé : leurs valeurs sont comprises entre 5,1 et 5,6 m.B.

#### *1.3. Spectres électroniques*

Les spectres électroniques des complexes du fer(II) à l'état solide sont typiques d'un entourage pseudo-tétraédrique de l'ion central. Dans un champ de coordinats de symétrie $T_d$ le terme de l'état fondamental $^5D$ de l'ion libre $Fe^{2+}$ se subdivise en donnant les états $^5E$ et $^5T_2$ (fig.1). Les spectres électroniques des complexes du fer(II), de symétrie proche de $T_d$, ne présentent en général qu'une seule bande vers 5000 $cm^{-1}$ ; pour un entourage octaédrique de l'ion central, cette bande apparaît vers 10000 $cm^{-1}$. Quand la symétrie du champ cristallin est abaissée de $T_d$ à $C_{2v}$, il y a levée de dégénérescence des niveaux $^5E$ et $^5T_2$ ; $^5E$ se subdivise en donnant les états $^5A_1$ et $^5A_2$, et $^5T_2$ en donnant les états $^5A_1$, $^5B_1$ et $^5B_2$.

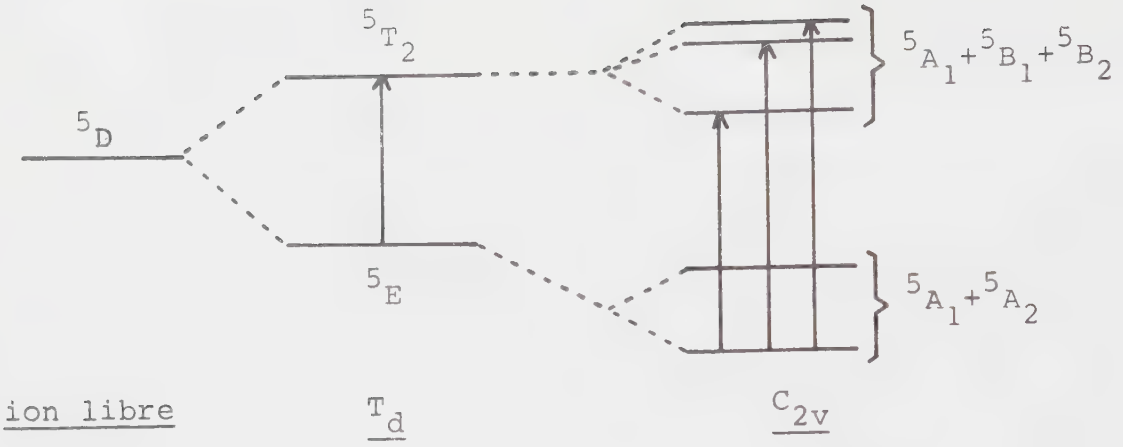



Figure 1

Pour une telle symétrie trois transitions autorisées par spin sont donc attendues. Dans les composés étudiés $\{FeX_2L_2\}$ les effets de l'abaissement de symétrie sur l'orbitale dégénérée $^5T_2$ sont assez évidents (fig.2b), cependant dans aucun cas, le nombre de bandes prédites ne coïncide avec le nombre de bandes observées. Excepté pour les composés $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$, $\{FeBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ et $\{FeI_2(C_9H_6S_3)_2\}$, deux bandes correspondant aux transitions de spin permises sont notées dans le proche infrarouge (voir tableau II).En plus des transitions internes du coordinat organique, entre 15000 et 20000 $cm^{-1}$ l'attribution d'une ou deux bandes est assez délicate. En effet, sur les spectres de quelques complexes tels que $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$, $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ et $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$, elles apparaissent sous forme d'épaules et on pourrait penser que dans ce cas elles sont dues à des transitions de spin interdites. Sur les diagrammes des autres composés les pics sont plus intenses, et il serait difficile de les attribuer à une transition de spin interdite. Il est probable que toutes ces absorptions résultent d'un transfert de charge.

TABLEAU II

Attribution des transitions électroniques des composés $\{FeX_2L_2\}$ à l'état solide

| Composés | Absorptions en $cm^{-1}$ | |
|---|---|---|
| | $^5E \longrightarrow {}^5T_2$ | Transfert de charges ou transitions interdites par spin |
| $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 4680(ép), 6050 | 17670(ép) |
| $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 5675 | 17330(ép) |
| $\{FeI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 4410(ép), 5000 | 16500 |
| $\{FeCl_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 4935(ép), 5720 | 18050 |
| $\{FeBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 4480(ép), 5700 | 17980 |
| $\{FeCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 5070(ép), 5980 | 18800 |
| $\{FeBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 4450(ép), 5680 | 18315 |
| $\{FeI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 4440(ép), 5540 | 17420 |
| $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 4630(ép), 5640 | 15410(ép) |
| $\{FeCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 4390(ép), 5840 | 18350, 16310 |
| $\{FeBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 5380 | 18450, 16210 |
| $\{FeI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 4810 | 17860 |
| $\{FeCl_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 4980(ép), 6280 | 18450, 16260 |
| $\{FeBr_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 4420(ép), 5850 | 18720, 16080 |
| $\{FeI_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 4780(ép), 5710 | 18180, 15410 |

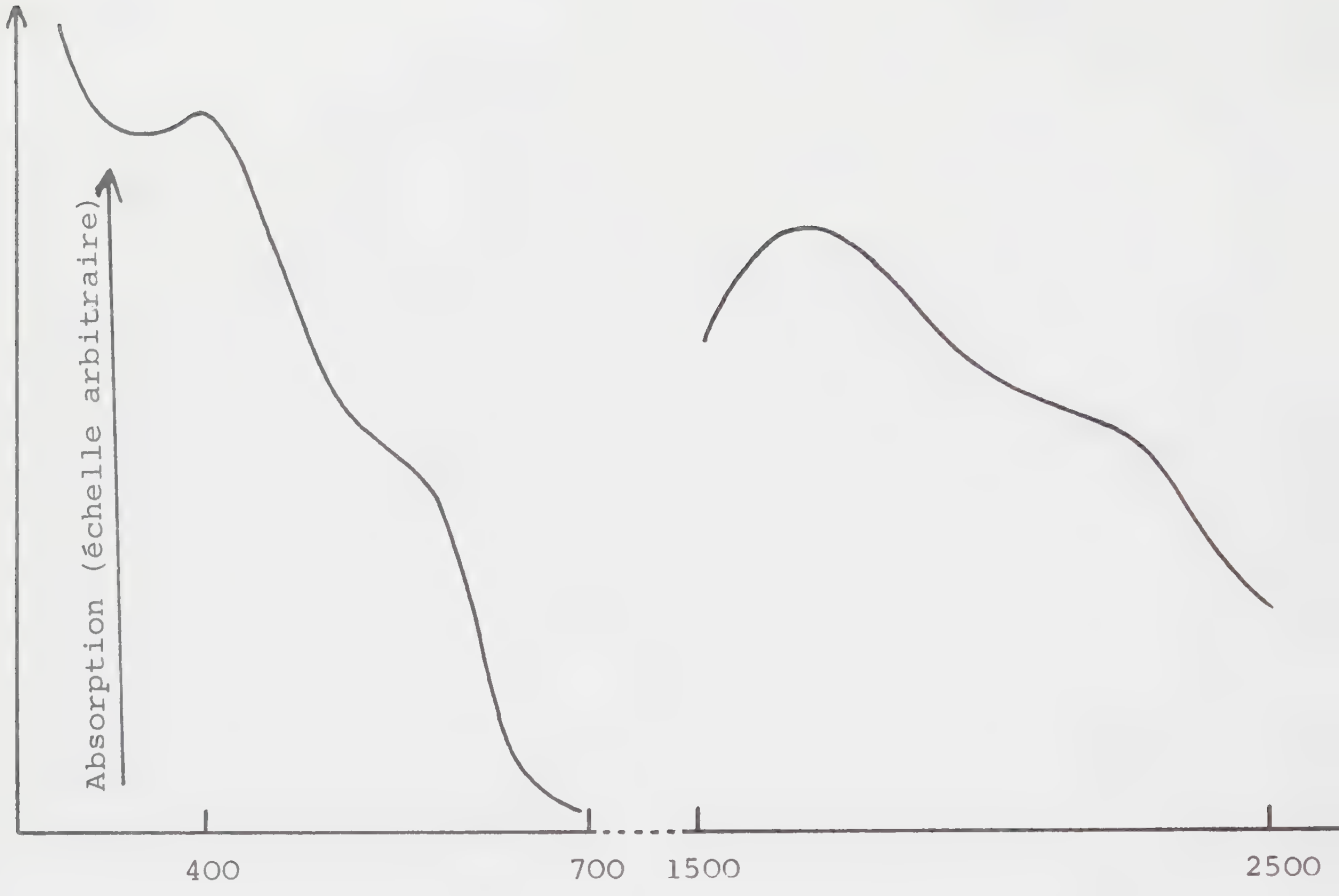



Figure 2a

Figure 2b

Spectre électronique du complexe $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$

*1.4. Spectres infrarouges*

L'entourage pseudo-tétraédrique du fer dans les complexes est confirmée par l'examen des spectres infrarouges. En effet, pour une symétrie $C_{2v}$ de l'ion métallique quatre vibrations de valence métal-atomes donneurs, actives en infrarouge, sont attendues. Deux absorptions intenses peuvent être assignées aux vibrations de valence $\nu$Fe-X, de type $A_1$ et $B_1$. Ces bandes de vibration $\nu$Fe-X ont été identifiées en comparant les spectres des halogéno-complexes; en passant du chlore à l'iode les vibrations sont déplacées vers les basses fréquences.

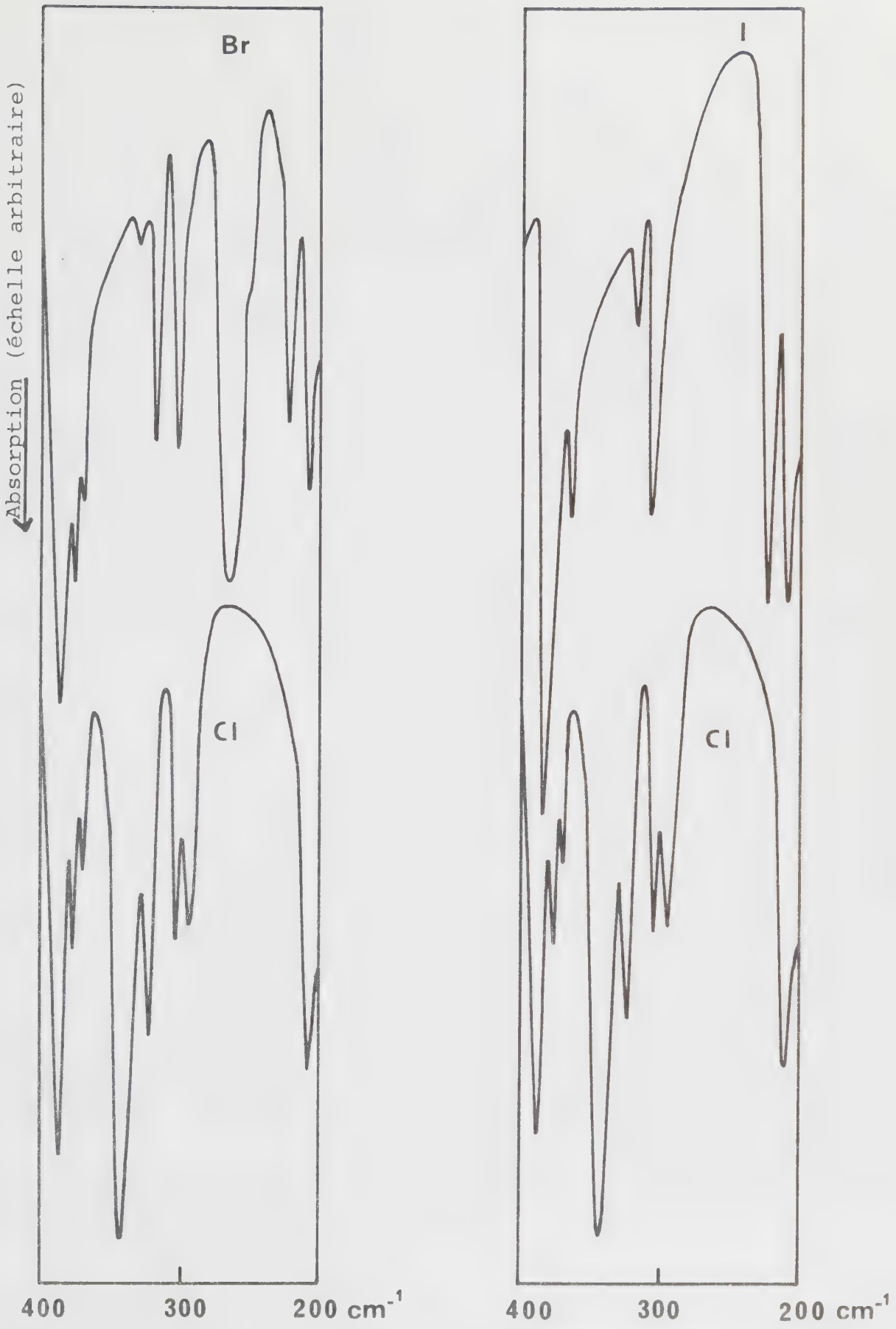



Figure 4 - Spectres dans l'infrarouge lointain $\{FeX_2(C_3H_2S_3)_2\}$

Pour les composés chlorés elles ont été pointées vers 345 et 300 $cm^{-1}$, pour les bromés vers 270 et 220 $cm^{-1}$ et pour les iodés vers 225 et 205 $cm^{-1}$ (voir tableau III et fig.4). Ces positions sont en accord avec un entourage tétraédrique, les rapports $\frac{\nu Fe-Br}{\nu Fe-Cl}$ de 0,76 à 0,78 se situent bien dans le domaine attendu pour cette symétrie. Entre 400 et 200 $cm^{-1}$, une ou deux absorptions supplémentaires, relativement intenses, apparaissent sur les spectres des différents composés à des fréquences fixes vers 320 et 290 $cm^{-1}$, attribuées aux vibrations de valence $\nu$Fe-S de type $A_1$ et $B_2$. Pour les complexes $\{FeX_2(C_3H_2S_3)_2\}$, on observe une forte absorption située vers 205 $cm^{-1}$, indépendante de X, elle serait due à une vibration de déformation $\delta$Fe-S-C ou à une fréquence de combinaison.

Par ailleurs, entre 350 et 370 $cm^{-1}$, la plupart des spectres présentent une ou deux bandes d'assez faibles intensités qui pourraient être soit la combinaison de la vibration $\nu$Fe-S et d'une vibration de déformation du cycle, soit une vibration de déformation $\delta$C=S du coordinat déplacée vers les hautes fréquences du fait de la coordination.

Signalons enfin que le spectre infrarouge du complexe $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$,1/2$CH_3OH$ présente les bandes de vibrations caractéristiques d'un alcool vers 3500 et 1600 $cm^{-1}$.

### *1.5. Spectres "Mössbauer"*

Pour confirmer la stéréochimie proposée pour les complexes $\{FeX_2L_2\}$ leur spectre "Mössbauer" a été enregistré à basse température.

L'effet "Mössbauer" fait intervenir des transitions du noyau qui résultent de l'absorption de rayons $\gamma$ par un échantillon. Les applications de cet effet sont basées sur les interactions hyperfines entre les niveaux énergétiques nucléaires et les électrons extra-nucléaires. Ces interactions donnent lieu à un déplacement chimique $\delta$ et à un éclatement quadrupolaire $\Delta$ . Le déplacement chimique dépend de l'environnement du noyau ainsi que de la variation du rayon nucléaire R par suite de l'excitation, dans le cas du fer, du niveau 14,41 keV; ce déplacement est défini (79) par l'équation (I) :

TABLEAU III

Attribution dans l'infrarouge des composés $\{FeX_2L_2\}$*

| Composés | νC=S + νcycle | $\nu_s^{as}$ Fe-X | δC=S ou combinaison | νFe-S | δFe-S-C | ν et δ-OH |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_2S_3$ | 1164 (F) | | 354 (M) | | | |
| $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1186 (F)<br>1180 (F) | 340 (F)<br>292 (M) | 373 (M)<br>368 (Mf) | 320 (M)<br>301 (M) | 206 (F) | |
| $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1184 (F)<br>1180 (F) | 265 (F)<br>221 (M) | 372 (M)<br>367 (Mf) | 318 (M)<br>300 (M) | 206 (F) | |
| $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}, 1/2CH_3OH$ | " | " | " | " | | 3500 (F)<br>1600 (M) |
| $\{FeI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1173 (F) | 221 (TF) | 363 (Mf) | 318 (Mf)<br>306 (M) | 209 (TF) | |
| $C_4H_4S_3$ | 1178 (F) | | 316 (Mf) | | | |
| $\{FeCl_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 1188 (F) | 335 (MF)<br>308 (M) | 340 (ép) | 278 (MF) | | |
| $\{FeBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | 1189 (F) | 270 (TF)<br>221 (MF) | 340 (Mf) | 288 (Mf) | | |
| $C_5H_6S_3$ | 1162 (F) | | 344 (M) | | | |
| $\{FeCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 1156 (F) | 342 (TF)<br>322 (M) | 365 (Mf)<br>357 (M) | 285 (F) | | |
| $\{FeBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | 1159 (F) | 270 (TF)<br>223 (M) | 363 (Mf)<br>355 (M) | 298 (Mf)<br>286 (M) | | |
| $\{FeI_2(C_6H_5S_3)_2\}$ | 1153 (F) | 231 (F)<br>200 (M) | 362 (Mf)<br>355 (M) | 298 (f)<br>284 (Mf) | | |
| $C_7H_4S_4$ | 1184 (F) | | 347 ou 343 (f) | | | |
| $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1192 (F) | 270 (TF)<br>224 (M) | 356 ou 344 (tf) | 308 (Mf)<br>293 (M) | | |
| $\{FeI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1207 (F) | 219 (F)<br>203 (f) | 351 ou 340 (f) | 308 (Mf)<br>296 (Mf) | | |
| $C_9H_6S_3$ | 1189 (F)<br>1178 (MF) | | 344 (M) | | | |
| $\{FeCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1204 (M)<br>1195 (F) | 348 (TF) | 368 (Mf) | 314 (M)<br>300 (F) | | |
| $\{FeBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1203 (M)<br>1193 (F) | 268 (F)<br>220 (M) | 362 (Mf) | 310 (Mf)<br>301 (F) | | |
| $\{FeI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1205 (M)<br>1194 (F) | 229 (TF)<br>204 (Mf) | 360 (Mf) | 315 (f)<br>306 (F) | | |
| $C_{10}H_8OS_3$ | 1192 (F) | | | | | |
| $\{FeCl_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 1201 (F) | 350 (M)<br>320 (Mf) | | 300 (M) | | |
| $\{FeBr_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 1200 (F) | 269 (F)<br>215 (f) | | 315 (f)<br>305 (M) | | |
| $\{FeI_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 1200 (F) | 230 (F) | | 312 (f)<br>298 (f) | | |

* Spectres des solides en suspension dans le nujol.

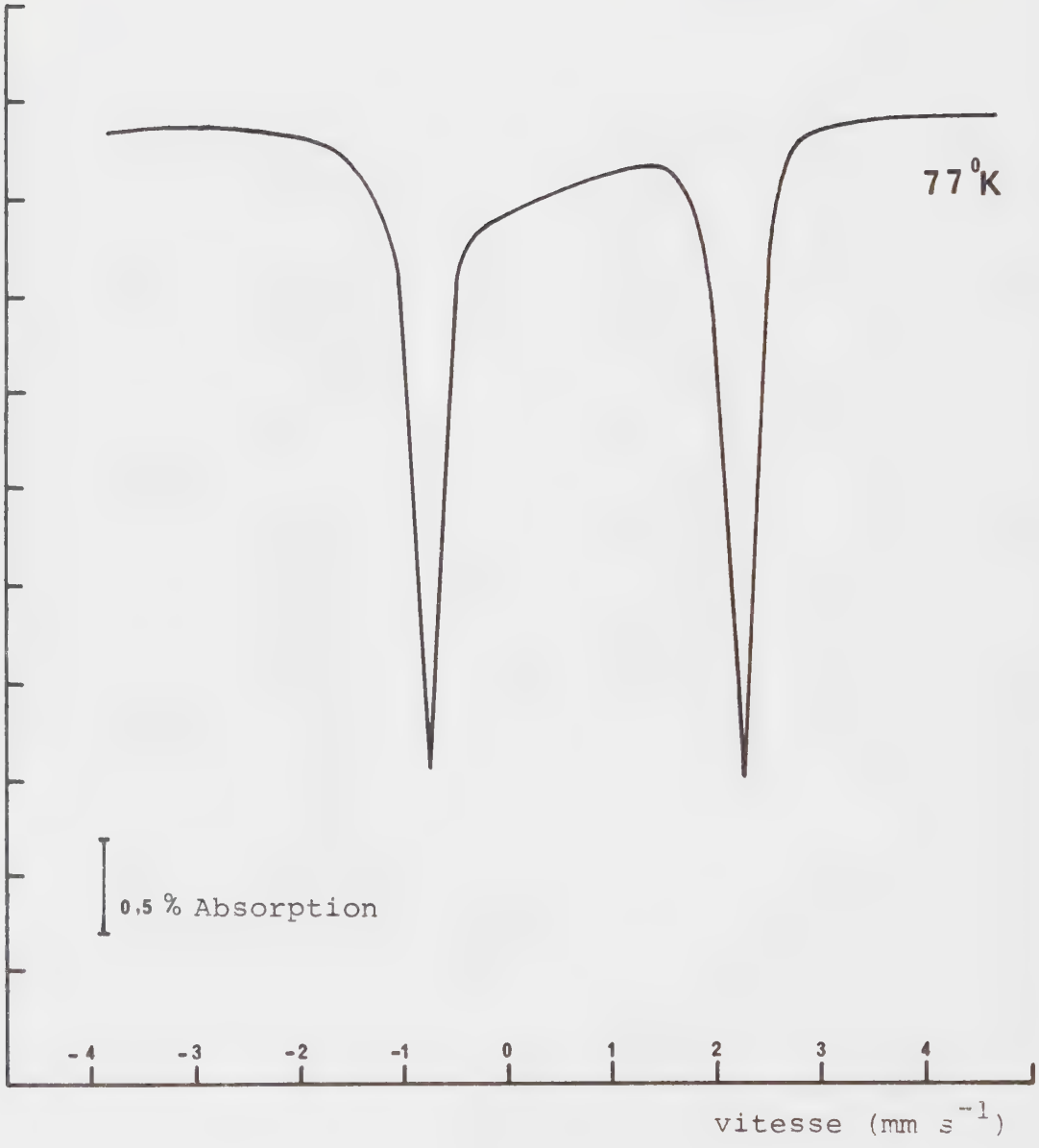



Figure 5 - Spectre Mössbauer de $\{FeI_2(C_4H_4S_3)_2\}$

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Z e^2 \left\{ |\Psi_s(0)_{absorbant}|^2 - |\Psi_s(0)_{source}|^2 \right\} R^2 \frac{\delta R}{R} \quad (I)$$

où $\Psi_s(0)$ est la densité électronique totale au noyau, et Ze la charge nucléaire. Une telle équation peut être simplifiée selon l'expression :

$$\delta = c^{te} \cdot \delta|\Psi_s(0)|^2 \cdot \frac{\delta R}{R} \quad (II)$$

$\delta|\Psi_s(0)|^2$ étant la variation de la densité électronique s au noyau en partant de la source vers le noyau.

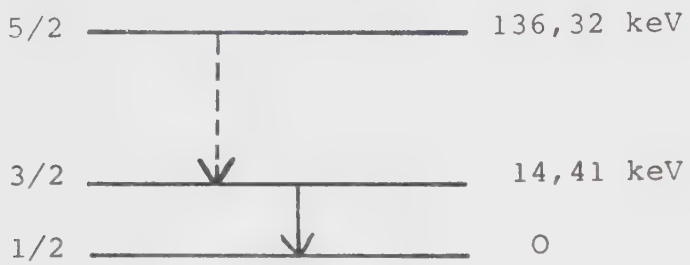



Figure 3 - Transitions dans le noyau de $^{57}Fe$.

Dans le cas du fer, le facteur $\frac{\delta R}{R}$ est négatif si bien que lorsque la densité électronique s au noyau augmente le déplacement isomère $\delta$ diminue.

Pour nos composés, les valeurs du déplacement isomère $\delta = 0,78 \pm 0,03$ mm.s$^{-1}$, indiquées dans le tableau IV, sont en accord avec une symétrie pseudo-tétraédrique du fer(II) (fig.5) et sont inférieures à celles déterminées habituellement pour un entourage octaédrique de ce métal soit $\delta = 1,25 \pm 0,25$ mm.s$^{-1}$. Confirmant les grandeurs des moments magnétiques ($5,1 < \mu < 5,5$ m.B), les valeurs assez élevées du déplacement isomère sont en accord avec une configuration haut-spin du fer(II); en effet, pour des composés à bas spin, $\delta$ prend en général des valeurs inférieures à 0,5 mm.s$^{-1}$. Un degré d'oxydation III du métal dans les produits isolés est à exclure, car pour les composés du fer(III) à haut ou bas spin le déplacement isomère et l'éclatement quadrupolaire $\Delta$ sont très faibles (80).

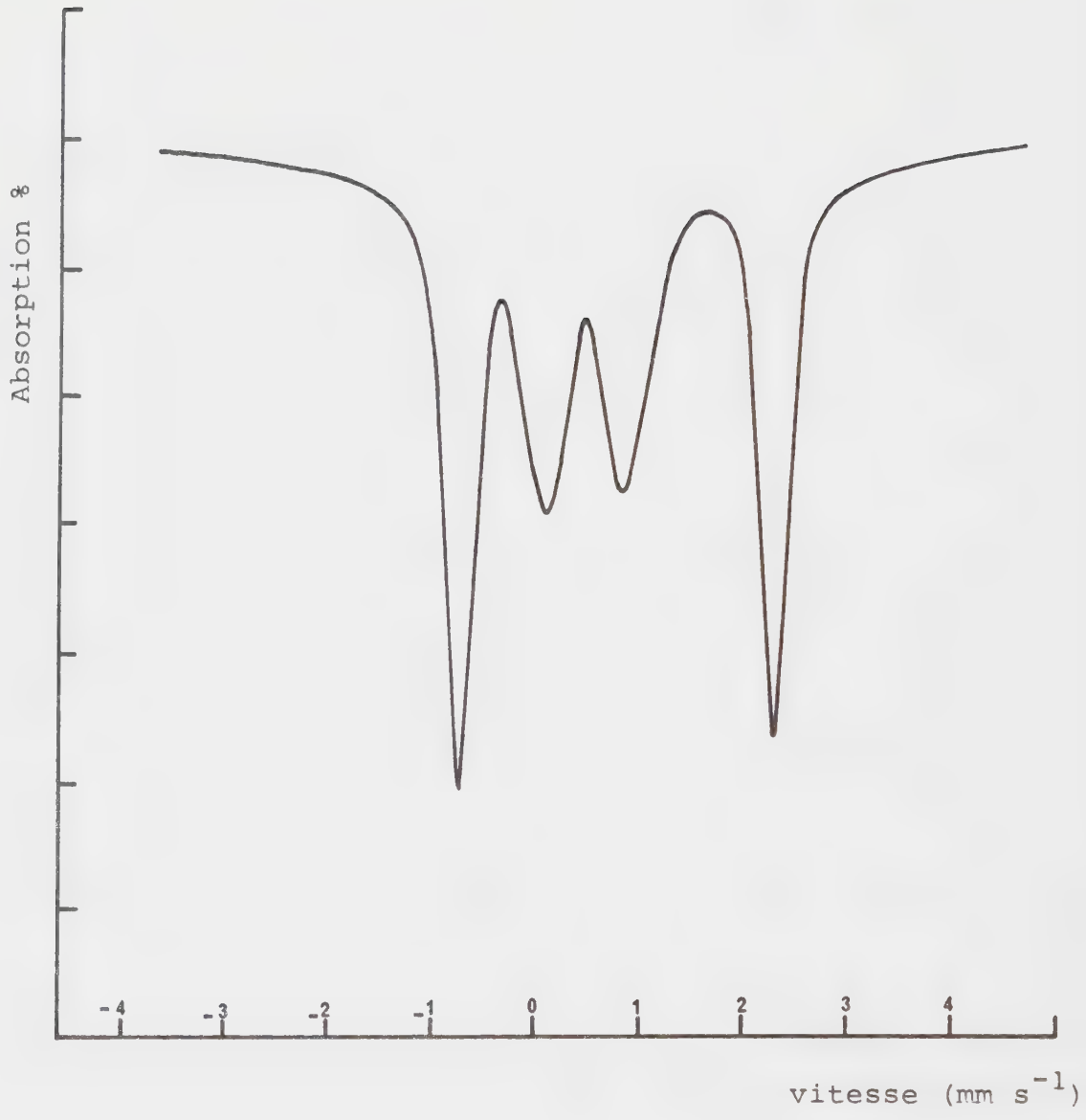



Figure 6 - Spectre Mössbauer du complexe $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$

Deux composés possèdent un doublet supplémentaire, de faible intensité, sur leur spectre "Mössbauer" (fig.6). Les paramètres de ces bandes pour $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ sont $\delta/Fe = + 1,4$ mm.s$^{-1}$ et $\Delta = 3,1$ mm.s$^{-1}$; ces pics peuvent être dus à la présence de petites quantités de $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_4\}$ qui donneraient de tels paramètres. Cependant ceci n'est guère confirmé par les résultats de l'analyse centésimale. Une identification du doublet supplémentaire observé sur le diagramme de $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ est difficile, il est caractérisé par un éclatement quadrupolaire ($\Delta = 0,73$ mm.s$^{-1}$) peu élevé et un $\delta$ déplacé vers les valeurs négatives($\delta/Fe = + 0,48$ mm.s$^{-1}$).

## 2. Complexes du cuivre(I)

Préparés à partir de sels de cuivre(II), les complexes isolés répondent, d'après les résultats analytiques (voir partie expérimentale et discussion),aux formules globales $\{CuXL_2\}$ ou $\{CuXL_3\}$.

### *2.1. Mesures conductimétriques*

Les composés sont peu solubles dans les solvants organiques usuels (alcool, acétone, nitrométhane etc...); cependant,ils se dissolvent tous bien dans l'acétonitrile et le nitrobenzène. Les études conductimétriques dans ces deux solvants permettent de conclure à une structure moléculaire des produits, à l'exception du perchlorate qui présente un caractère ionique (électrolyte 1/1) (voir tableau V). Ce dernier devra donc s'écrire $\{Cu(C_9H_6S_3)_3\}(ClO_4)$. Les produits $\{CuBr(C_7H_4S_4)_3\}$ et $\{Cu(NO_3)(C_9H_6S_3)_2\}$ se décomposent partiellement dans l'acétonitrile.

### *2.2. Mesure des susceptibilités magnétiques et résonance paramagnétique électronique*

Les complexes sont diamagnétiques ou possèdent un moment résiduel (voir tableau VI). Ces moment sont certes compatibles avec un élément $d^{10}$ mais ils n'excluent pas un $d^9$ dans le cas de composés dimères avec une forte interaction cuivre-cuivre.

TABLEAU IV

Paramètres de l'effet Mössbauer de $\{FeX_2L_2\}$;
Comparaison avec ceux de composés tétraédriques et octaédriques du fer(II) et fer(III).

| Composés | T(°K) | $\delta$(Fe) mm.s$^{-1}$ | $\Delta$ mm.s$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 77 | + 0,80 [a] | 2,95 [a] |
| $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | " | + 0,81 | 3,18 |
| $\{FeCl_2(C_4H_4S_3)_2\}$ | " | + 0,80 | 3,00 |
| $\{FeCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | " | + 0,79 | 2,84 |
| $\{FeBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | " | + 0,80 | 3,10 |
| $\{FeI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ | " | + 0,75 | 3,24 |
| $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | " | + 0,77 | 3,03 |
| $\{FeI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ | " | + 0,79 | 3,24 |
| $\{FeCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 100 | + 0,81 | 2,79 |
| $\{FeI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 77 | + 0,78 | 3,03 |
| $\{FeBr_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | " | + 0,79 | 3,00 |
| $\{FeI_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | " | + 0,77 | 3,02 |
| Composés pseudo-tétraédriques du Fe(II) : $\{FeCl_2L_2\}$ | 295 | + 0,87 | 2,72 |
| $\{FeBr_2L_2\}$ | " | + 0,83 | 2,71 |
| $\{FeI_2L_2\}$ | " | + 0,78 | 2,22 |
| $\{FeCl_2L'_2\}$ | " | + 0,86 | 2,21 |
| $\{FeBr_2L'_2\}$ | " | + 0,85 | 1,81 |
| $\{FeCl_2L"_2\}$ | " | + 0,97 | 0,80 |
| $\{FeBr_2L"_2\}$ | " | + 1,01 | 2,21 |
| Composé octaédrique du Fe(II) : $K_4\{Fe(NCS)_6\},4H_2O$ (81) | " | + 1,15 | |
| Composé tétraédrique du Fe(III) : $(Me_4N)\{FeCl_4\}$ (83) | 77 | + 0,30 | 0 |
| Composé octaédrique du Fe(III) : $\{FeCl_3(terpy)\}$ (84) | 77 | + 0,46 | 0,54 |

L = quinoléine (82); L' = 3-méthylisoquinoléine (82); L" = triphénylphosphine (82);

a = valeurs expérimentales déterminées à ± 0,02 mm.s$^{-1}$.

L'existence du degré I du cuivre dans les composés a été confirmée par l'absence de pics sur leurs spectres de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

### 2.3. *Diagrammes de DEBYE-SCHERRER*

L'examen des clichés de poudres suggère l'isotypie des complexes $\{CuCl(C_7H_4S_4)_3\}$ et $\{CuBr(C_7H_4S_4)_3\}$, celle de $\{CuCl(C_3H_2S_3)_2\}$ et $\{CuBr(C_3H_2S_3)_2\}$, et enfin celle de $\{CuCl(C_9H_6S_3)_2\}$et $\{CuBr(C_9H_6S_3)_2\}$. Le composé $\{Cu(NO_3)(C_9H_6S_3)_2\}$ étant mal cristallisé, son cliché X n'a pas pu être comparé avec ceux des complexes renfermant le même coordinat organique.

TABLEAU V

Conductivités molaires des complexes du cuivre (en $ohm^{-1}mole^{-1}cm^2$)

| Composés | Acétonitrile | | Nitrobenzène | |
|---|---|---|---|---|
| | Λ | C | Λ | C |
| $\{CuCl(C_3H_2S_3)_2\}$ | 35 | $5.10^{-4}$M | 4 | $5.10^{-4}$M |
| $\{CuBr(C_3H_2S_3)_2\}$ | 48 | " | 1 | " |
| $\{CuCl(C_4H_4S_3)_2\}$ | 69 | " | 7 | " |
| $\{CuCl(C_7H_4S_4)_3\}$ | 62 | $10^{-3}$M | 3 | " |
| $\{CuBr(C_7H_4S_4)_3\}$ | - | - | 1 | " |
| $\{CuCl(C_9H_6S_3)_2\}$ | 56 | $5.10^{-4}$M | 2 | " |
| $\{CuBr(C_9H_6S_3)_2\}$ | 52 | " | 2 | " |
| $\{Cu(NO_3)(C_9H_6S_3)_2\}$ | - | - | 5 | $10^{-3}$M |
| $\{Cu(C_9H_6S_3)_3\}(ClO_4)$ | 102 | $10^{-3}$ | 19 | " |
| Electrolyte 1/1 (85) | ∿130 | | 24 | $5.10^{-4}$M |

TABLEAU VI

Transitions électroniques et moments magnétiques des composés du cuivre.

| Composés | μ(m.B.) | Absorptions en $cm^{-1}$ | |
|---|---|---|---|
| | | Transfert de charges d → π | Autres bandes |
| $C_3H_2S_3$ | | | (20740, 22220, 27100) |
| $\{CuCl(C_3H_2S_3)_2\}$ | 0,3 | 17980 | 10290(ép), 25440 |
| $\{CuBr(C_3H_2S_3)_2\}$ | 0,3 | 18650 | 12640(ép), 23250, 25180 |
| $C_4H_4S_3$ | | | (18180(ép),20000,23690,26520) |
| $\{CuCl(C_4H_4S_3)_2\}$ | 0,3 | 18510 | 10530(ép), 25510 |
| $C_7H_4S_4$ | | | (18940,20830,23810,31540) |
| $\{CuCl(C_7H_4S_4)_3\}$ | dia. | 16030 | 20240 |
| $\{CuBr(C_7H_4S_4)_3\}$ | 0,3 | 16800 | 20570 |
| $C_9H_6S_3$ | | | (21000,25190) |
| $\{CuCl(C_9H_6S_3)_2\}$ | dia. | 17070 | 21500, 25310 |
| $\{CuBr(C_9H_6S_3)_2\}$ | 0,1 | 17060 | 21180 |
| $\{Cu(NO_3)(C_9H_6S_3)_2\}$ | 0,6 | 17210 | 10920(ép), 22930 |
| $\{Cu(C_9H_6S_3)_3\}(ClO_4)$ | 0,6 | 17510 | 22380 |

## 2.4. Spectres électroniques

Les spectres par réflectance d'un complexe tétraédrique et octaédrique du cuivre(II) sont caractérisés par un pic unique dans le proche infrarouge ( $\sim$ 8000-9000 $cm^{-1}$) pour le premier, et vers 16000 $cm^{-1}$ pour le second, cette dernière bande possédant souvent plusieurs composantes. Pour une symétrie plane de l'ion $Cu^{2+}$ deux transitions sont attendues vers 11000 et 14000 $cm^{-1}$ (62).

Les diagrammes des composés de la dithiole-1,2 thione-3 et du cuivre présentent une très forte absorption vers 17500 $cm^{-1}$ et parfois une épaule vers 11000 $cm^{-1}$. La position et l'intensité des pics situés vers 17500 $cm^{-1}$ suggèrent qu'ils soient attribués à un transfert de charge soit métal → halogène, soit plutôt, par suite de leurs fréquences relatives dans les composés chlorés et bromés, du métal vers la molécule organique faisant intervenir le passage d'un électron des orbitales d du métal vers une orbitale $\pi$ du coordinat.

## 2.5. Spectres infrarouges

Selon CLARK (57) les bandes de vibration $\nu$Cu-Cl et $\nu$Cu-Br pour un polymère octaédrique du cuivre(II) se situent respectivement vers 290 et 240 $cm^{-1}$, et vers 250 et 200 $cm^{-1}$. Sur les spectres de nos composés aucune absorption, attribuable à $\nu$Cu-Br, n'a pu être décelée, quant aux vibrations cuivre-chlore, elles n'apparaissent pas dans les domaines attendus pour un cuivre(II) de symétrie tétraédrique, octaédrique ou plane.

### 2.5.a) $\{CuX(C_9H_6S_3)_2\}$ (X = Cl,Br ou $NO_3$)

Pour un complexe du cuivre(I) du type $\{L(CuCl)_2\}$ (où L = 2,2'azopyridine) BALDWIN et coll. (86) attribuent la bande forte notée vers 220 $cm^{-1}$ à la vibration $\nu$Cu(I)-Cl. Par comparaison avec ce travail, le pic pointé à 244 $cm^{-1}$ (voir tableau VII) sur le spectre de $\{CuCl(C_9H_6S_3)_2\}$ peut être dû à la vibration $\nu$Cu(I)-Cl; cette absorption est absente sur les spectres des bromo et nitrato-composés. L'existence d'une telle vibration au-dessus de 200 $cm^{-1}$ exclut la présence des halogènes en position pontée. Par ailleurs, sur les diagrammes des trois composés $\{CuX(C_9H_6S_3)_2\}$ apparaît une absorption, d'intensité

TABLEAU VII

Attribution dans l'infrarouge des complexes avec le cuivre(I)

Région 400-200 $cm^{-1}$.†

| Composés | νC=S | δC=S ou combinaison | νCu-S | νCu-Cl | νCu-S +δcycle |
|---|---|---|---|---|---|
| $\{CuCl(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1184(F)<br>1175(M) | 366(f)<br>353(Mf) | 310(ép)<br>288(MF) | | |
| $\{CuBr(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1182<br>1174(M) | 364(f)<br>353(Mf) | 310(f)<br>290(MF) | | |
| $\{CuCl(C_4H_4S_3)_2\}$ | 1181(F) | 333(f) | 308(Mf)<br>278(MF) | | |
| $\{CuCl(C_7H_4S_4)_3\}$ | 1208<br>1197(M)<br>1183 | 359(f) | 303(f)*<br>274(M)<br>233(f)* | 202(MF) | 560(M) |
| $\{CuBr(C_7H_4S_4)_3\}$ | 1209<br>1195(M)<br>1183 | 359<br>351(tf) | 303(Mf)*<br>272(MF)<br>233(f)* | | 558(M) |
| $\{CuCl(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1201<br>1180(M) | 369(M) | 307(Mf) | 244(F) | |
| $\{CuBr(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1200<br>1180(M) | 368(MF) | 309(M) | | |
| $\{Cu(NO_3)(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1188(F) | 355(f) | 303(f) | | |
| $\{Cu(C_9H_6S_3)_3\}(ClO_4)$ | 1191(F) | 359(f) | 301(Mf) | | |

* Bandes dont l'attribution est incertaine.

† Spectres des solides en suspension dans le nujol.

moyenne, à une fréquence fixe vers 305 $cm^{-1}$, région où se situent généralement les bandes de vibration νCu-S (87,88).

Pour $\{Cu(NO_3)(C_9H_6S_3)_2\}$ aucune bande attribuable à la vibration νCu-O n'est observable dans le domaine étudié, une telle absence a également été notée par BALDWIN (86). Le spectre infrarouge du produit ne présente par ailleurs qu'une seule bande caractéristique du nitrate à 807 $cm^{-1}$ ($\nu_6$); les autres pics de ce coordinat ($NO_3^-$) sont masqués par ceux de la molécule organique.

2.5.b) $\{CuX(C_3H_2S_3)_2\}$ (X = Cl ou Br) et $\{CuCl(C_4H_4S_3)_2\}$

Le spectre infrarouge de ces composés est caractérisé par l'absence de bandes d'intensités notables pouvant être assignées à une vibration νCu(I)-X, absence qui peut être due à l'existence d'un pont halogène entre deux "cuivre". Par contre, vers 310 et 290 $cm^{-1}$ sont notées deux absorptions, assez fortes, qui seraient compatibles avec des vibrations νCu-S.

2.5.c) $\{CuX(C_7H_4S_4)_3\}$ (X = Cl,Br)

Le spectre du composé $\{CuCl(C_7H_4S_4)_3\}$ présente à 202 $cm^{-1}$ une absorption dont l'intensité suggère qu'elle est relative à une vibration νCu(I)-Cl. Ce pic est absent sur le diagramme du composé bromé.

Dans le cas d'une coordinence 4 du métal, on peut envisager soit une symétrie $C_{3v}$ (configuration pseudo-tétraédrique), soit une symétrie $C_{2v}$ (configuration plane) de l'ion central. Dans le premier cas deux bandes de vibration νCu-S et une bande de vibration νCu-X sont prévues, alors que dans le deuxième cas on attend trois vibrations νCu-S et une vibration νCu-X (57). L'existence de deux bandes de faibles intensités vers 215 et 295 $cm^{-1}$ sur les spectres du coordinat organique rend difficile l'interprétation de celui du complexe correspondant. Cependant entre 220 et 320 $cm^{-1}$ apparaissent trois pics, d'intensités moyennes, qui pourraient être assignés aux vibrations νCu-S.

TABLEAU VIII

Transitions électroniques et moments magnétiques, à température ambiante, des complexes du titane(III)

| Composés | μ(m.B.) | Absorptions ($cm^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ | Br(π) → Ti(d) | Autres bandes |
| $C_3H_2S_3$ | | | | (20740, 22220(ép), 27100) |
| $\{TiCl_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}$ | 0,4 | 15700 | | 20660, 22320, 33000 |
| $\{TiBr_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}, 1H_2O$ | 0,4 | 15030 | | 19610, 24150 |
| $C_4H_4S_3$ | | | | (18180(ép), 20000, 23690, 26520) |
| $\{TiCl_3(C_4H_4S_3)_2\}, 1H_2O$ | 0,5 | 16000 | | 18180, 20000, 22930(ép), 26380 |
| $\{TiBr_3(C_4H_4S_3)_2\}$ | 0,6 | 16120(ép) | 17300 | 19300, 25000 |
| $C_5H_6S_3$ | | | | (20740, 23530(ép), 26170) |
| $\{TiCl_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$ | 0,45 | 15620 | | 20920, 26310, 34130 |
| $\{TiBr_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}, 1H_2O$ | 0,9 | 14560 | 17920 | 19530, 26110 |
| $C_7H_4S_4$ | | | | (18940, 20830, 23810, 31540) |
| $\{TiCl_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ | 0,5 | 14490(ép), 16210 | | 19600, 23820, 27540 |
| $\{TiBr_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ | 0,5 | 14180(ép), 15620 | | 19600, 23150, 27170 |
| $C_9H_6S_3$ | | | | (21000(ép), 25190) |
| $\{TiBr_3(C_9H_6S_3)_{1,5}\}$ | 0,5 | 16530(ép) | 17540 | 20400 |
| $C_{10}H_8OS_3$ | | | | (17240(ép), 20080, 21690, 23920, 26110(ép), 31840) |
| $\{TiCl_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ | 0,5 | 12650(ép), 15750 | | 17850(ép), 19160, 21360, 23150 |
| $\{TiBr_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ | 0,5 | 12820(ép), 15430 | | 19010, 25000 |

2.5.d) $\{Cu(C_9H_6S_3)_3\}$ $(ClO_4)$

Le spectre de ce composé entre 400 et 200 $cm^{-1}$ est pauvre, seule une bande de faible intensité a été notée à 301 $cm^{-1}$, elle serait due à une vibration $\nu$Cu-S.

Confirmant les mesures conductimétriques, on observe entre 2000 et 400 $cm^{-1}$ deux absorptions caractéristiques de l'ion $ClO_4^-$ tétraédrique (89) : une bande large et intense à 1075 $cm^{-1}$, et une plus faible à 619 $cm^{-1}$.

## 3. Composés du titane(III)

Ils répondent, d'après les résultats de l'analyse centésimale, aux formules globales $\{TiCl_3L_2\},nH_2O$ et $\{TiCl_3L_{1,5}\},nH_2O$ (n = 0 ou 1).

Se décomposant très rapidement dans tous les solvants, aucune étude en solution n'a pu être effectuée; en particulier il n'a pas été possible de déterminer les conductivités et les masses molaires des produits.

### *3.1. Mesure des susceptibilités magnétiques*

Les moments, compris entre 0,4 et 0,9 m.B., sont très faibles pour un élément $d^1$ et font donc intervenir une forte interaction entre les ions métalliques (voir tableau VIII).

### *3.2. Spectres électroniques*

Le titane(III) possède, généralement, dans ses complexes un entourage de six ou de cinq. Le terme de l'état fondamental d'un ion $d^1$ est $^2D$. Dans un champ de symétrie $O_h$, ce terme se subdivise en $^2E_g$ et $^2T_{2g}$. Dans ce cas, une seule transition est obtenue vers 10000-20000 $cm^{-1}$ (90). Par suite d'un effet Jahn-Teller un éclatement des niveaux $^2E_g$ en $^2B_{2g}$ et $^2A_{1g}$, et $^2T_{2g}$ en $^2E_g$ et $^2B_{2g}$ est souvent observé. Dans un champ bipyramide-trigonal ($D_{3h}$), le terme $^2D$ se subdivise en trois états $^2E''$, $^2E'$ et $^2A'_1$; deux transitions sont alors observées, l'une vers 15000-20000 $cm^{-1}$, l'autre plus intense entre 4500 et 10000 $cm^{-1}$; cette

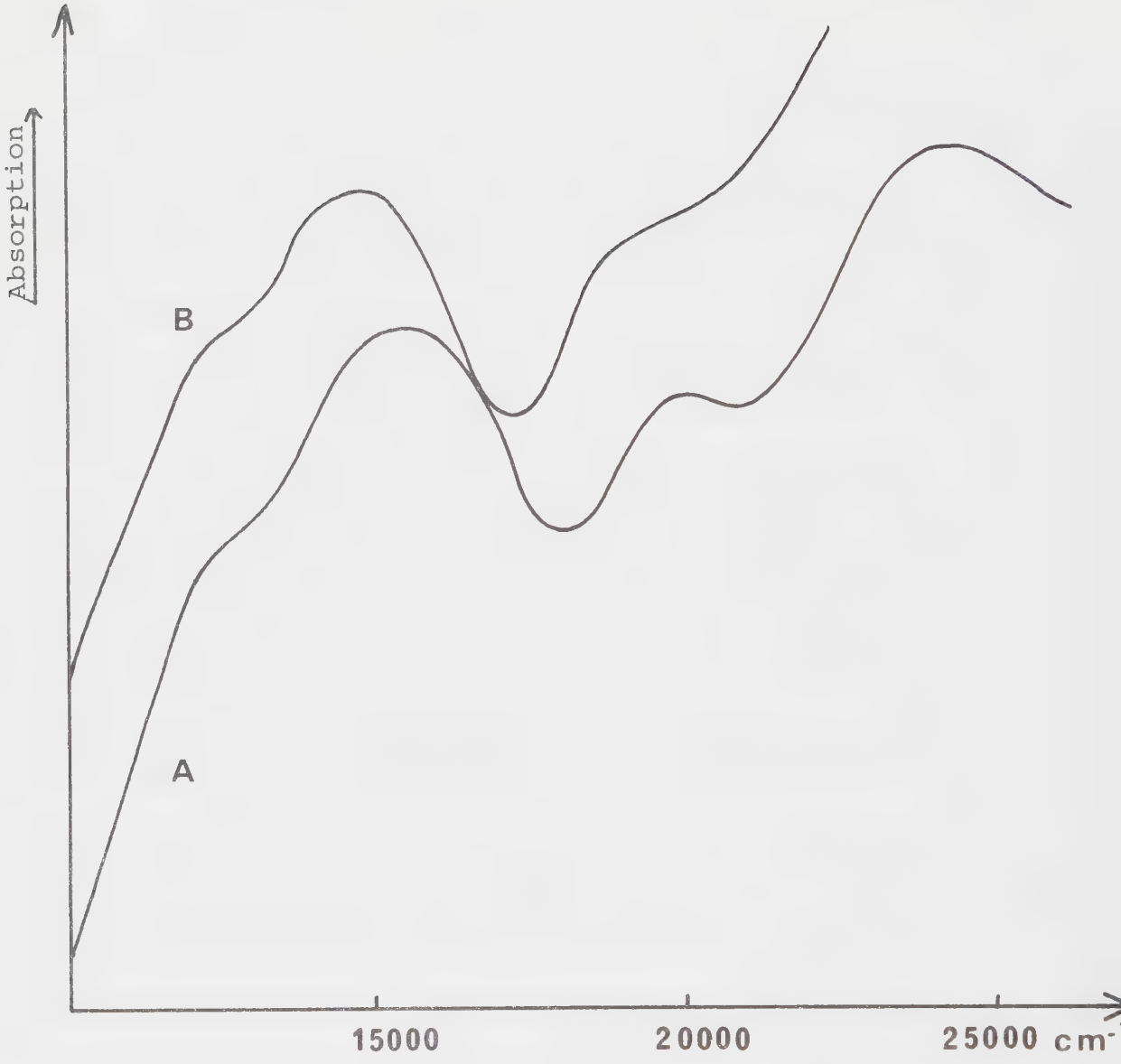



Figure 7 - Spectres électroniques de complexes du titane(III)

A : $\{TiCl_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$

B : $\{TiCl_3(C_4H_8O_2)_3\}$ de symétrie octaédrique (94)

dernière permet de distinguer le spectre électronique d'un composé pentacoordiné du titane(III) de celui d'un complexe hexacoordiné (90).

Les diagrammes de tous nos produits sont caractérisés par une absorption assez forte (fig.7) située vers 15500 $cm^{-1}$, une épaule supplémentaire apparaît vers 13000 $cm^{-1}$ sur ceux de certains composés; aucun pic n'est décelé en-dessous de 10000 $cm^{-1}$. L'allure de ces spectres électroniques est donc typique d'un entourage octaédrique de l'ion central.

D'après ces données, les bandes notées vers 15500 $cm^{-1}$ sur les diagrammes de nos composés peuvent être attribuées aux transitions $^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ dans le cadre d'un entourage octaédrique du titane(III) (tableau VIII). Le pic situé vers 18000 $cm^{-1}$ sur le spectre de certains complexes bromés serait caractéristique d'une transition Br($\pi$) → Ti(d) (91-93).

### *3.3. Spectres infrarouges*

Les pics des dithiole-1,2 thiones-3 sont sensiblement déplacés sur les spectres de leurs complexes. Ainsi la bande de vibration $\nu$C=S est souvent dédoublée ou même détriplée (voir tableau IX). Une telle perturbation est en accord avec une coordination de la dithiole-1,2 thione-3 au titane.

L'examen du spectre dans le loitain infrarouge ne nous donne que peu de renseignements quant à la structure des composés. En effet, l'attribution des bandes de vibration $\nu$Ti-X est parfois ambigue, et il est difficile de déterminer avec certitude le nombre d'absorptions $\nu$Ti-Cl et $\nu$Ti-Br. Cependant la position de la bande $\nu$Ti-X de plus haute fréquence ($\nu$Ti-Cl en particulier) nous permet de préciser le nombre de coordination du titane dans les complexes. Selon CLARK(95) et FOWLES (96), pour un entourage quatre de l'ion central, la vibration $\nu$Ti-Cl apparaît vers 490 $cm^{-1}$, pour un entourage cinq vers 390 $cm^{-1}$, et vers 360 $cm^{-1}$ pour un entourage six. Par ailleurs, la vibration $\nu$Ti-X varie peu avec le degré d'oxydation du titane (95).

Une ou deux absorptions, de très fortes intensités, (fig.8) sont notées vers 350 $cm^{-1}$ et 270 $cm^{-1}$ respectivement sur les spectres de nos composés chlorés et bromés. Ces bandes sont caractéristiques de vibrations $\nu$Ti-X (97); leurs positions confirment une hexacoordinence de l'ion central. De plus, deux à trois pics supplémentaires apparaissent

TABLEAU IX

Attribution de certaines bandes infrarouges des composés du titane(III)† ($cm^{-1}$)

| Composés | | νC=S | νTi-X | νTi-S | autres bandes supplémentaires par rapport aux spectres des ligandes organiques |
|---|---|---|---|---|---|
| $\{TiCl_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}$ | *1164(F)* | 1175(ép)<br>1181(F)<br>1192(MF) | 368(TF) | 278(Mf)<br>300(ép)<br>310(ép) | 255(f), 400(MF) |
| $\{TiBr_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\},1H_2O$ | | 1170(ép)<br>1176(F)<br>1190(Mf) | 255(F)<br>271(TF) | 288(ép)<br>301(M)<br>325(M) | 228(f), 399(ép) |
| $\{TiCl_3(C_4H_4S_3)_2\},1H_2O$ | *1178(F)* | 1178(F)<br>1193(MF)<br>1196(ép) | 338(F)<br>358(TF) | 270(M)<br>290(ép)<br>303(ép) | 212(Mf), 406(ép) |
| $\{TiBr_3(C_4H_4S_3)_2\}$ | | 1178(M)<br>1195(f)<br>1210(f) | 269(F)<br>280(F) | 289(ép)<br>299(M) | 210(Mf),228(f),250(ép),256(ép),<br>328(f), 332(f), 378(ép),385(ép) |
| $\{TiCl_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$ | *1162(F)* | 1159(TF) | 355(TF) | 270(M)<br>290(M)<br>301(ép) | 226(Mf), 408(ép), 550(M) |
| $\{TiBr_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\},1H_2O$ | | 1160(TF) | 254(F)<br>280(TF) | 296(F)<br>313(M) | 226(f), 350(ép),404(Mf),560(M) |
| $\{TiCl_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ | *1184(F)* | 1170(Mf)<br>1185(Mf) | 346(TF)<br>369(ép) | 280(M)<br>304(ép)<br>318(ép) | 228(Mf), 268(ép), 530(Mf),783(M) |
| $\{TiBr_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ | | 1178(Mf)<br>1200(Mf) | 252(TF)<br>275(F) | 300(F)<br>311(M) | 228(Mf), 782(M) |
| $\{TiBr_3(C_9H_6S_3)_{1,5}\}$ | *1189(F)*<br>*1178(MF)* | 1168(Mf)<br>1215(Mf) | 247(TF)<br>253(TF)<br>275(TF) | 285(ép)<br>301(Mf)<br>311(F) | 225(M) |
| $\{TiCl_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ | *1192(F)* | 1209(M) | 342(TF) | | 230(ép) |
| $\{TiBr_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ | | 1208(M) | 270(TF) | 301(ép)<br>314(MF) | 226(M) |

† : spectres des solides en suspension dans le nujol

les fréquences en italiques sont celles des vibrations νC=S des coordinats organiques libres.

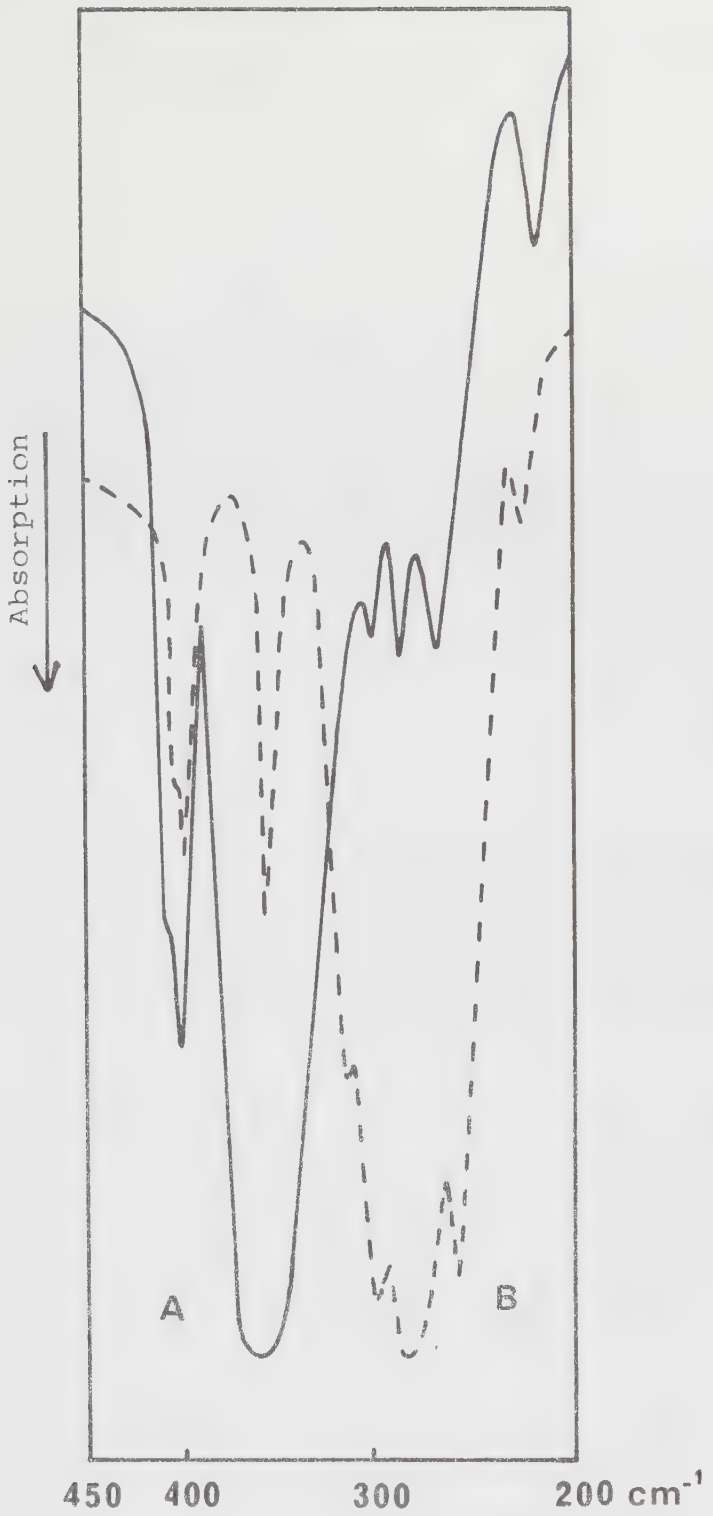



Figure 8 - Spectres dans l'infrarouge lointain.

A - $\{TiCl_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$

B - $\{TiBr_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\},1H_2O$

entre 270 et 330 $cm^{-1}$, ils peuvent être attribués à la vibration de valence $\nu$Ti-S (96).

### *3.4. Spectres de DEBYE-SCHERRER*

Les diagrammes de poudres de $\{TiCl_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$et $\{TiBr_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ d'une part, de $\{TiCl_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ et $\{TiBr_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ d'autre part, et enfin de $\{TiCl_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}$et $\{TiCl_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$sont respectivement superposables, ce qui rend probable leur isotypie. Par ailleurs les spectres de $\{TiCl_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$et de $\{TiBr_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\},1H_2O$ sont assez voisins, alors que les films de $\{TiCl_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}$et de $\{TiBr_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\},1H_2O$ sont différents.

## B. DISCUSSION

### 1. Réactions de formation des complexes : mécanismes; degré d'oxydation du métal

### *1.1. Degré d'oxydation du métal dans les composés isolés*

L'addition de $CuCl_2$, $CuBr_2$, $FeCl_3$ ou $TiCl_4$ à la dithiole-1,2 thione-3, dans des conditions opératoires bien déterminées, donne lieu à une précipitation presqu'immédiate de solides qui sont caractérisés par leur coloration très sombre; une telle réaction, violente dans le cas du titane, se fait avec un dégagement de chaleur. La complexation de la dithiole-1,2 thione-3 avec les halogénures de nickel(II), de cobalt(II) et de fer(II), s'est faite,elle,dans des conditions très douces. Il semble donc qu'avec $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$ et $Ti^{4+}$, la dithiole-1,2 thione-3 ait un comportement particulier qui laisse présager la réduction de ces ions métalliques. Nous allons discuter successivement du degré d'oxydation du métal dans les complexes du fer, du cuivre et du titane.

TABLEAU X

Comparaison des diagrammes de DEBYE-SCHERRER

| $\{TiCl_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ et | | $\{TiBr_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ | | $\{TiCl_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}$ et | | $\{TiCl_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{hk\ell}$(Å) | I | $d_{hk\ell}$(Å) | I | $d_{hk\ell}$(Å) | I | $d_{hk\ell}$(Å) | I |
| 13,08 | Mf | 13,08 | Mf | flou | | 8,62 | Mf |
| 9,55 | f | 9,55 | Mf | | | 7,69 | Mf |
| flou | | 8,73 | f | 6,93 | Mf | 6,67 | M |
| flou | | 7,94 | f | flou | | 5,95 | M |
| 7,36 | f | 7,29 | f | 4,85 | f | 4,76 | f |
| 6,67 | Mf | 6,67 | Mf | 4,38 | f | 4,30 | f |
| 5,76 | M | 5,80 | M | 3,76 | f | 3,68 | Mf |
| 5,21 | M | 5,24 | M | flou | | 3,33 | Mf |
| 4,70 | Mf | 4,75 | f | 3,18 | f | 3,10 | f |
| 4,20 | Mf | 4,18 | f | 2,95 | f | 2,97 | f |
| flou | | flou | | 2,68 | M | 2,67 | M |
| 3,67 | M | 3,68 | Mf | 2,52 | f | 2,52 | Mf |
| 3,46 | f | 3,46 | f | flou | | 2,37 | f |
| 3,31 | MF | 3,34 | MF | 2,22 | f | 2,20 | f |
| 3,18 | f | 3,19 | f | 2,02 | f | 2,03 | f |
| 2,96 | f | 2,96 | f | 1,86 | f | 1,86 | f |
| 2,85 | tf | 2,87 | tf | 1,71 | f | 1,71 | f |
| | | | | 1,67 | f | 1,67 | f |

1.1.a) Composés du fer

Quelles que soient les conditions expérimentales utilisées, le précipité obtenu par addition de $FeCl_3$ sur la dithiole-1,2 thione-3 est rigoureusement identique à celui isolé en utilisant le chlorure ferreux $FeCl_2$ comme sel de départ. Les deux produits, synthétisés de manières différentes, possèdent la même analyse centésimale, le même spectre infrarouge et le même cliché X. Le degré d'oxydation II du fer dans ces complexes a été confirmé par la grandeur du déplacement isomère sur le spectre Mössbauer.

1.1.b) Composés du cuivre

La détermination du degré d'oxydation du cuivre dans les complexes, obtenus à partir des sels de cuivre(II), est plus délicate. Nous avons identifié la bande unique, située vers 17000 $cm^{-1}$ sur leurs spectres électroniques, à un transfert de charge, mais du fait de sa position un tel pic peut masquer l'absorption due à une transition d-d qui pour une symétrie octaédrique apparaît vers cette longueur d'onde ( $\sim$ 16000 $cm^{-1}$). Par ailleurs, les moments magnétiques nuls ou faibles n'excluent pas un degré II du cuivre si celui-ci est entouré octaédriquement dans un composé dimère ou polymère. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné, aucune bande attribuable à une vibration $\nu$Cu(II)-Cl ou $\nu$Cu(II)-Br n'apparaît dans le lointain infrarouge. En plus des spectres R.P.E., ce sont les résultats de l'analyse centésimale qui nous permettront de trancher en faveur d'un degré I du cuivre dans les complexes isolés. Vu la grandeur des moments magnétiques et l'allure des spectres électroniques, seule une structure octaédrique dimère ou polymère peut être envisagée dans l'hypothèse d'un degré II du cuivre. Or, la comparaison des pourcentages des différents éléments de ces molécules nous permet, comme le montre l'exemple du tableau XI, d'éliminer les deux formulations faisant intervenir du cuivre(II) et de ne retenir que celle où le métal possède le degré d'oxydation I.

TABLEAU XI

Complexes du cuivre avec la dithiole-1,2 thione-3 : comparaison des pourcentages des éléments dans trois types de formules.

| | C | H | S | Cu | Br |
|---|---|---|---|---|---|
| Dimère octaédrique : $\{CuBr_2(C_3H_2S_3)_3\}_2$ | 17,26 | 0,97 | 46,09 | 10,15 | 25,53 |
| Polymère octaédrique : $\{CuBr_2(C_3H_2S_3)_2\}_n$ | 14,64 | 0,80 | 39,11 | 12,91 | 32,50 |
| Composé du cuivre I : $\{CuBr(C_3H_2S_3)_2\}$ | 17,49 | 0,98 | 46,83 | 15,42 | 19,40 |
| % trouvés : | 17,6 | 0,98 | 46,1 | 14,6 | 19,4 |

1.1.c) Composés du titane

La couleur vert-sombre des produits n'est pas un critère suffisant pour exclure un degré IV du titane dans ces complexes. En effet, nous avons vu avec les ions $Fe^{2+}$,$Co^{2+}$,$Ni^{2+}$ et $Cu^{2+}$, en particulier, que la dithiole-1,2 thione-3 donnait lieu à des transferts de charge situés dans le visible, ce qui explique la coloration intense de tous les complexes obtenus. Cependant, dans le cas des composés du titane et de la dithiole-1,2 thione-3, les énergies des absorptions électroniques (12650-16000 $cm^{-1}$) sont trop faibles pour qu'on puisse identifier ces bandes à des transferts de charge métal-ligande ou même halogénure-métal

et pour ce dernier lorsque l'halogénure est le chlorure une telle possibilité est à exclure a priori (93,96). Nous devons donc considérer que ces pics, malgré leur intensité, sont dus à des transitions d-d qui impliquent que le titane soit au degré III.

L'existence d'un tel élément $d^1$ a été confirmé par l'observation suivante : une addition de fluorure de titane $TiF_4$ à de la dithiole-1,2 thione-3, dans les mêmes conditions opératoires que pour $TiCl_4$ ou $TiBr_4$, se fait sans aucun changement de couleur du coordinat organique. L'évaporation du solvant conduit à la précipitation des composés de départ. En présence de fluorure, la réduction du titane(IV) en titane(III) s'avère très difficile; l'ion $Ti^{4+}$ "acide dur", ne réagit pas avec la base molle qu'est la dithiole-1,2 thione-3. Par comparaison nous pouvons conclure que dans le cas du chlorure ou bromure de titane, l'ion $Ti^{4+}$ est réduit par le coordinat organique, puis $Ti^{3+}$ formé, "acide mou", se combine avec une partie du ligande.

Une deuxième observation semble confirmer le degré III du titane dans nos complexes : le composé vert-sombre $\{TiBr_3(C_9H_6S_3)_{1,5}\}$ présente sur son spectre électronique des absorptions à 16530, 17540, 20400 $cm^{-1}$. Abandonné une vingtaine de minutes à l'air atmosphérique, ce produit devient orangé. Cette transformation, par hydrolyse et oxydation selon FOWLES (96), se traduit, sur le spectre par réflectance, par la disparition de la bande notée vers 16000 $cm^{-1}$, qui est caractéristique d'un élément $d^1$.

### *1.2. Proposition d'un mécanisme de réaction*

Les sels $CuCl_2$, $CuBr_2$, $FeCl_3$, $TiCl_4$ et $TiBr_4$ sont donc réduits par la dithiole-1,2 thione-3 avant de s'additionner à celle-ci. Une telle réaction a déjà été observée avec la rhodanine substituée qui réduit les halogénures de cuivre(II), le cuivre(I) formé se complexe ensuite avec la rhodanine non oxydée (88). De même, certaines mercapto-cétones réduisent le cuivre(II) ou le fer(II) et s'oxydent en disulfures (98,99).

Aucune étude approfondie du mécanisme de ces réactions dans le cas de la dithiole-1,2 thione-3 n'a été faite, cependant nous pensons pouvoir proposer le schéma suivant :

$$M^nX_n + 3L \rightleftharpoons M^{(n-1)}X_{(n-1)}L_2 + L' + X^-$$

où L' est la dithiole-1,2 one-3 correspondante. Cette hypothèse est justifiée par les faits suivants :

- L'addition de $CuCl_2$,$CuBr_2$,$FeCl_3$,$TiCl_4$ ou $TiBr_4$ à la dithiole-1,2 thione-3 donne des complexes où le cuivre, le fer et le titane possèdent respectivement les degrés d'oxydation I, II et III.
- La formation d'une dithiole-1,2 one-3, dans les milieux réactionnels a été mise en évidence.

Après séparation des complexes qui ont précipité, les solutions filtrantes (alcool, acétone ou tétrachlorure de carbone) sont évaporées à sec; le produit obtenu, liquide ou solide, est repris par du benzène et chromatographié sur de l'alumine légèrement désactivée; deux ou trois phases sont ainsi séparées. L'une d'entre elles est invariablement identifiée à de la dithiole-1,2 thione-3. La phase éthérée donne soit un solide marron-clair avec le coordinat $C_9H_6S_3$, soit un liquide marron avec $C_3H_2S_3$, $C_4H_4S_3$ ou $C_5H_6S_3$. Dans le cas de $C_3H_2S_3$, un liquide marron-clair est obtenu en faible quantité au cours de sa réaction avec $CuCl_2$,$CuBr_2$,$TiCl_4$ ou $TiBr_4$, et est identifié par son spectre infrarouge qui est identique à celui de la dithiole-1,2 one-3, en particulier la bande de vibration $\nu C{=}O$ a été notée vers 1690 $cm^{-1}$. Le spectre infrarouge du liquide brun extrait du milieu réactionnel $TiX_4$-$C_4H_4S_3$ est strictement identique à celui de la méthyl-5 dithiole-1,2 one-3 étudiée par GENTRIC (55). Le solide marron obtenu dans le cas de la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 est un mélange de phényl-5 dithiole-1,2 one-3 ($\nu C{=}O$ à 1665 $cm^{-1}$) et de son homologue thiocarbonylé.

## 2. Stéréochimie des complexes

### 2.1. Composés du fer

La symétrie pseudo-tétraédrique de l'ion $Fe^{2+}$ dans les complexes $\{FeX_2L_2\}$ a été confirmée aussi bien par l'allure des spectres électroniques et infrarouges que par les grandeurs des moments magnétiques et des déplacements isomères des spectres "Mössbauer".

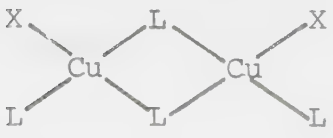
### 2.2. Composés du cuivre

Deux types d'entourages sont essentiellement connus pour le cuivre(I): trois ou quatre, le dernier semble être le plus fréquent, cependant, ces dernières années, quelques exemples de symétries trigonales ont été signalées (100,101).

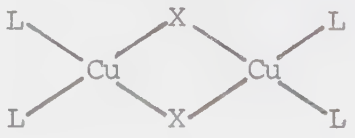
Comme dans les autres complexes de la dithiole-1,2 thione-3, la bande de vibration $\nu C{=}S$ a été déplacée vers les grands nombres d'onde par suite de la coordination avec le cuivre(I). Une telle variation a de même été observée dans les composés $\{Cu(thiourée)_2Cl\}$ (101) $\{Cu_4(thiourée)_9(NO_3)_4\}$ (102) et pour {Cu(Me-3 rhodanine)I} (103) ou {Cu(Me-5 rhodanine)I} (104), l'allongement de la liaison C=S est seulement très faible; une coordination par le soufre de la fonction thione a cependant été conclue pour tous ces produits.

Il est difficile de déterminer avec exactitude l'entourage du métal dans nos composés. En l'absence d'une étude cristalline, seul l'examen des spectres infrarouges lointains nous permet de suggérer une coordinence du cuivre.

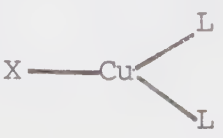
Dans le cas d'une coordination normale quatre du cuivre(I) les stéréochimies suivantes pourraient être proposées pour $\{CuX(C_9H_6S_3)_2\}$ ($X = Cl,Br,NO_3$):(I), et pour $\{CuX(C_3H_2S_3)_2\}$ (X = Cl,Br) ou $\{CuCl(C_4H_4S_3)_2\}$ : (II).




I




II




III

La structure II se justifierait par l'absence de bandes νCu-Cl, absence qui suggère l'existence d'un pont halogène. Pour I, au contraire, l'existence d'absorptions νCu-Cl au-dessus de 200 $cm^{-1}$ semblerait exclure un tel pont. Notons qu'une symétrie trigonale III de ces composés est également possible.

Pour les complexes $\{CuX(C_7H_4S_4)_3\}$un entourage quatre de l'ion central semble le plus logique.

### 2.3. *Composés du titane*

D'après l'analyse centésimale,deux types de produits ont été isolés : $\{TiX_3L_{1,5}\}$ et $\{TiX_3L_2\}$. Ce dernier n'a été obtenu qu'avec la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 ($C_4H_4S_3$) et nous discuterons de sa géométrie en second lieu. Notons que certains composés cristallisent avec une ou plusieurs molécules d'eau, ainsi $\{TiBr_3(C_9H_6S_3)_{1,5}\},nH_2O$ a été isolé à la fois avec n = 0 et n = 1 ou 3 selon les conditions expérimentales.

La plupart des composés répondent à la formule brute $\{TiX_3L_{1,5}\}$. Une telle stoechiométrie a déjà été rencontrée dans la littérature pour le titane(III) par différents auteurs dans le cas de coordinats bidentés : $\{TiCl_3(C_4H_{10}O_2)_{1,5}\}$ (94), $\{TiX_3(bipy)_{1,5}\}$ (X = Cl,Br) (105 et références citées),$\{TiI_3(bipy)_{1,5}\}$ (106), $\{TiClCp_2(phen)_{1,5}\}$ (107), $\{TiCl_2Cp(en)_{1,5}\}$ (108), etc... Ces auteurs proposent essentiellement deux structures pour ces produits où le titane(III), d'après les spectres électroniques, possède un entourage octaédrique : dimère (A), et ionique (B) du type $\{TiX_2L_2\}^+$ $\{TiX_4L\}^-$. En raison de leur instabilité dans les solvants usuels, la conductivité de ces complexes n'a pu être établie, mais une étude cristalline sur monocristal a montré l'existence de la forme ionique pour certains d'entre eux (105).

D'après les spectres électroniques, l'ion $Ti^{3+}$ possède une symétrie pseudo-octaédrique dans nos composés. Il n'a pas été possible de déterminer la conductivité de ces complexes à cause de leur instabilité dans les solvants organiques. Ainsi le nitrobenzène et le nitrométhane réagissent avec nos produits pour donner une espèce moléculaire plus stable; les spectres électroniques de $\{TiBr_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$ dans ces solvants par exemple, présentent des absorptions à 19230 $cm^{-1}$ ( $\varepsilon$ = 110 $mole^{-1}cm^2$)

et 24510 $cm^{-1}$ ( $\varepsilon$ = 9800 $mole^{-1}cm^2$) pour le nitrométhane, et 18280 $cm^{-1}$ ( $\varepsilon$ = 260 $mole^{-1}cm^2$) et 23250 $cm^{-1}$ ( $\varepsilon$ = 12000 $mole^{-1}cm^2$) pour le nitrobenzène (voir en comparaison le spectre par réflectance du solide, tableau VIII). Il est donc impossible de confirmer ou d'infirmer la structure ionique (B) d'après cette étude en solution. Les grandeurs des moments magnétiques à température ambiante (0,4< $\mu$ < 1,0 m.B.) résultent d'une forte interaction entre ions métalliques (96,109), or la structure ionique (B) ne peut rendre compte de tels résultats. Les mesures de susceptibilités magnétiques nous permettent donc de proposer pour nos composés $\{TiX_3L_{1,5}\}$ une structure dimère $\{TiX_3L_{1,5}\}_2$ ou polymère $\{TiX_3L_{1,5}\}_n$.

De même les complexes $\{TiX_3(C_4H_4S_3)_2\}$ possèdent des moments magnétiques faibles, et leurs spectres électroniques sont caractéristiques de composés de symétrie pseudo-octaédrique, une structure dimère ou polymère peut être également envisagée.

### 3. Influence de la nature et de l'encombrement stérique des coordinats sur le champ des coordinats, la covalence et la symétrie dans les composés $\{FeX_2L_2\}$.

#### Discussion des résultats "Mössbauer".

L'examen des spectres électroniques montre que les valeurs du champ cristallin croissent légèrement dans le sens I < Br < Cl conformément à la série spectrochimique. Comme pour les complexes du nickel(II) et contrairement à ceux du cobalt(II), d'une manière générale, le champ augmente, pour un X donné, avec la grosseur du substituant de la dithiole-1,2 thione-3.

Dans les limites de sensibilité de l'appareil utilisé, on constate que le déplacement isomère $\delta$ ne varie que très peu avec le substituant des coordinats organiques (voir tableau IV). En comparant les valeurs respectives des déplacements isomères de complexes pseudo-tétraédriques du fer(II) du type $\{FeX_2L_2\}$ (X = Cl,Br ou I), avec des coordinats à oxygène, azote (82)

ou soufre donneur (tableau IV), on constate que celles-ci varient globalement dans le sens O > N > S. Ceci implique, pour les composés à oxygène ou azote donneur, une plus faible densité électronique s et en conséquence une plus forte densité électronique d que pour les complexes étudiés à soufre donneur (80). Ce résultat peut provenir soit d'une augmentation du caractère covalent des orbitales d du métal et des orbitales pleines du coordinat dans les composés à oxygène ou azote donneur par rapport à ceux à soufre donneur, soit plutôt d'une diminution de la délocalisation des électrons d dans les orbitales vides du ligande à travers les liaisons π.

Dans une symétrie cubique pure la contribution du gradient de champ électrique d'un électron sur chacune des orbitales dégénérées de plus basse énergie $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ est égale mais de signe contraire, il en résulte un effet quadrupolaire Δ nul. Une distorsion tétragonale lève la dégénérescence de ces orbitales et crée un gradient de champ électrique générateur de l'éclatement quadrupolaire Δ . Dans les complexes étudiés les valeurs de Δ assez élevées (voir tableau IV) indiquent une importante distorsion du champ des coordinats à partir de la symétrie $T_d$, celle-ci est évaluée pour les niveaux "e" à environ 800 $cm^{-1}$ dans ces composés tétraédriques (110). Contrairement à ce qui a été observé pour les complexes azotés de type $\{FeX_2L_2\}$ (82) on note que l'effet quadrupolaire, dans les composés, croît dans le sens Cl < Br < I. Ceci suggère que l'asymétrie de la configuration $(e)^3$ du tétraèdre déformé dépend essentiellement du facteur stérique. Par contre, pour X donné, on observe le phénomène inverse, l'effet quadrupolaire Δ diminue inexplicablement avec l'encombrement des substituants.

## C O N C L U S I O N

Nous avons montré que les dithiole-1,2 thiones-3 réduisent les ions $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$ et $Ti^{4+}$, puis se complexent avec leurs formes réduites. Le même composé $\{FeX_2L_2\}$ est obtenu en partant indifféremment du chlorure ferrique ou du chlorure ferreux; nous avons conclu à un entourage pseudo-tétraédrique du fer(II) dans ces composés. La stéréochimie des

complexes du cuivre(I) et du titane(III) est plus délicate à définir. Cependant, différentes méthodes physiques nous ont permis de proposer une symétrie pseudo-octaédrique pour les composés dimères du titane, et une coordinence de quatre ou trois pour le cuivre(I).

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Préparation

Les composés obtenus sont séchés sous vide sur $P_4O_{10}$.

1. $\{FeCl_2L_2\}$

Deux méthodes de préparation :

. on peut partir soit du chlorure ferreux, soit du chlorure ferrique.

- Dans le premier cas, on déshydrate dans un mélange diméthoxypropane-acétone 0,04 mole de chlorure ferreux $FeCl_2,4H_2O$ (produit "Merck") auquel on adjoint 0,2g de fer en poudre; à cette solution on ajoute 0,08 mole de coordinat organique dissous dans un minimum d'acétone. On évapore partiellement la solution obtenue, il précipite un solide de couleur sombre. Les produits isolés sont lavés par un peu d'acétone. Les rendements sont de l'ordre de 65%.

On peut également déshydrater le chlorure ferreux au four puis opérer comme précédemment, mais on obtient alors des complexes moins purs.

- Dans le deuxième cas à 0,04 mole de $FeCl_3$ dissous dans un mélange éthanol-diméthoxypropane on additionne 0,12 mole de coordinat solubilisé dans l'acétone. On chauffe ce mélange à reflux une heure, puis on évapore partiellement la solution, le composé du fer(II) précipite.

a) $\{FeCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *dichlorobis(dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeCl_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 18,23 | S | 48,67 | Fe | 14,13 | Cl | 17,94 |
| Tr.% : | | 18,8 | | 47,8 | | 14,1 | | 18,2 |

b) $\{FeCl_2(C_4H_4S_3)_2\}$ : *dichlorobis(méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeCl_2C_8H_8S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 22,70 | S | 45,45 | Fe | 13,19 | Cl | 16,75 |
| Tr.% : | | 22,5 | | 45,3 | | 13,3 | | 17,2 |

c) $\{FeCl_2(C_5H_6S_3)_2\}$ : *dichlorobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeCl_2C_{10}H_{12}S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 26,61 | S | 42,62 | Fe | 12,37 | Cl | 15,71 |
| Tr.% : | | 26,9 | | 42,2 | | 12,4 | | 15,5 |

d) $\{FeCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *dichlorobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeCl_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 39,49 | H | 2,20 | S | 35,14 | Fe | 10,20 | Cl | 12,95 |
| Tr.% : | | 39,5 | | 2,36 | | 34,0 | | 10,1 | | 13,2 |

e) $\{FeCl_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$: *dichlorobis(p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II*

Analyse pour $FeCl_2C_{20}H_{16}O_2S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 39,54 | H | 2,65 | S | 31,67 | Fe | 9,19 | Cl | 11,67 |
| Tr.% : | | 39,5 | | 2,65 | | 30,6 | | 9,4 | | 12,3 |

## 2. $\{FeBr_2L_2\}$

On déshydrate 0,04 mole de $FeBr_2,xH_2O$ (produit Roc-Ric") en le chauffant à reflux dans un mélange diméthoxypropane-acétone, puis on lui ajoute 0,08 mole de composé organique dissous dans de l'acétone.

Il précipite le complexe qui, filtré, est lavé à l'acétone.

a) $\{FeBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *dibromobis(dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeBr_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 14,88 | S | 39,71 | Fe | 11,53 | Br | 33,01 |
| Tr.% : | | 15,7 | | 38,3 | | 11,7 | | 33,7 |

b) $\{FeBr_2(C_4H_4S_3)_2\}$ : *dibromobis(méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeBr_2C_8H_8S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 18,76 | H | 1,57 | S | 35,76 | Fe | 10,90 | Br | 31,20 |
| Tr.% : | | 18,7 | | 1,70 | | 35,4 | | 11,8 | | 30,9 |

c) $\{FeBr_2(C_5H_6S_3)_2\}$ : *dibromobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeBr_2C_{10}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 22,23 | H | 2,24 | S | 35,60 | Fe | 10,34 | Br | 29,58 |
| Tr.% : | | 22,2 | | 2,26 | | 35,0 | | 10,7 | | 29,4 |

d) $\{FeBr_2(C_7H_4S_4)_2\}$ : *dibromobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeBr_2C_{14}H_8S_8$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 25,93 | H | 1,24 | S | 39,50 | Fe | 8,61 | Br | 24,64 |
| Tr.% : | | 26,5 | | 1,46 | | 37,6 | | 8,7 | | 24,4 |

e) $\{FeBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *dibromobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeBr_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 33,97 | H | 1,90 | S | 30,23 | Fe | 8,77 | Br | 25,11 |
| Tr.% : | | 33,9 | | 2,05 | | 30,2 | | 9,2 | | 25,0 |

*b) {$FeBr_2(C_{10}H_8OS_3)_2$} : dibromobis(p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeBr_2C_{20}H_{16}O_2S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 34,49 | H | 2,31 | S | 27,62 | Fe | 8,02 | |
| Tr.% : | | 34,5 | | 2,29 | | 25,6 | | 8,7 | |

### 3. {$FeBr_2(C_3H_2S_3)_2$},1/2$CH_3OH$ : dibromobis(dithiole-1,2 thione-3)fer(II) à une demi molécule de méthanol

On l'obtient exceptionnellement lorsqu'on déshydrate 0,04 mole de $FeBr_2,xH_2O$ dans un mélange méthanol-diméthoxypropane et qu'on ajoute le coordinat organique solubilisé dans de l'alcool. Après évaporation partielle de la solution, il apparaît un complexe vert-sombre.

Analyse pour $FeBr_2C_{6,5}H_6O_{0,5}S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 15,61 | H | 1,21 | S | 38,45 | Fe | 11,16 | Br | 31,95 |
| Tr.% : | | 16,9 | | 1,13 | | 38,5 | | 11,5 | | 32,3 |

### 4. {$FeI_2L_2$}

L'iodure ferreux (0,02 mole) (produit "K & K Laboratories") est chauffé à reflux avec 0,2g de poudre de fer dans une solution de diméthoxypropane et d'éthanol, puis on lui additionne 0,04 mole de coordinat dissous dans un mélange éthanol-acétone. Après évaporation partielle du solvant le complexe précipite et est lavé à l'acétone.

*a) {$FeI_2(C_3H_2S_3)_2$} : di-iodobis(dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeI_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 12,46 | S | 33,27 | Fe | 9,66 | I | 43,90 |
| Tr.% : | | 12,9 | | 33,2 | | 9,6 | | 43,6 |

b) $\{FeI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ : *di-iodobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeI_2C_{10}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 18,94 | H | 1,91 | S | 30,33 | Fe | 8,80 | I | 40,01 |
| Tr.% : | | 18,9 | | 1,98 | | 29,0 | | 9,4 | | 38,8 |

c) $\{FeI_2(C_7H_4S_4)_2\}$ : *di-iodobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeI_2C_{14}H_8S_8$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 22,65 | H | 1,08 | S | 34,55 | I | 34,18 |
| Tr.% : | | 22,3 | | 1,23 | | 32,7 | | 33,5 |

d) $\{FeI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *di-iodobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II)*

Analyse pour $FeI_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 29,60 | H | 1,66 | S | 26,34 | Fe | 7,65 | I | 34,75 |
| Tr.% : | | 29,7 | | 1,83 | | 25,6 | | 7,9 | | 34,6 |

e) $\{FeI_2(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ :*di-iodobis(p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3)fer(II*

Analyse pour $FeI_2C_{20}H_{16}O_2S_6$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 30,39 | H | 2,04 | S | 24,34 | Fe | 7,06 | I | 32,11 |
| Tr.% : | | 30,4 | | 2,21 | | 23,5 | | 7,9 | | 31,7 |

## 5. $\{CuXL_2\}, \{CuXL_3\}$ (X = Cl ou Br)

On utilise comme sels métalliques de départ des chlorures ou bromures cuivriques anhydres. A une solution éthanolique de $CuX_2$ (0,02 mole) on ajoute un excès de coordinat (0,07 mole) solubilisé dans de l'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux une heure, il précipite un solide noir qui est lavé à l'alcool.

a) $\{CuCl(C_3H_2S_3)_2\}$ :

Analyse pour $CuClC_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 19,61 | H | 1,09 | S | 52,35 | Cu | 17,29 | Cl 9,65 |
| Tr.% : | | 19,3 | | 1,10 | | 52,3 | | 14,8 | 10,2 |

b) $\{CuBr(C_3H_2S_3)_2\}$:

Analyse pour $CuBrC_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 17,49 | H | 0,98 | S | 46,83 | Cu | 15,42 | Br 19,40 |
| Tr.% : | | 17,6 | | 0,98 | | 46,1 | | 14,6 | 19,4 |

c) $\{CuCl(C_4H_4S_3)_2\}$ :

Analyse pour $CuClC_8H_8S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 24,29 | H | 2,04 | C | 48,63 | Cu | 16,06 | Cl 8,96 |
| Tr.% : | | 24,3 | | 2,05 | | 48,3 | | 15,0 | 9,2 |

d) $\{CuCl(C_7H_4S_4)_3\}$ :

Analyse pour $CuClC_{21}H_{12}S_{12}$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 33,71 | H | 1,62 | S | 51,43 | Cu | 8,50 | Cl 4,74 |
| Tr.% : | | 33,8 | | 1,62 | | 51,4 | | 8,7 | 4,51 |

e) $\{CuBr(C_7H_4S_4)_3\}$ :

Analyse pour $CuBrC_{21}H_{12}S_{12}$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 31,82 | H | 1,53 | S | 48,54 | Br | 10,08 | |
| Tr.% : | | 31,4 | | 1,45 | | 46,2 | | 10,2 | |

f) $\{CuCl(C_9H_6S_3)_2\}$ :

Analyse pour $CuClC_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 41,60 | H | 2,33 | S | 37,02 | Cu | 12,23 | Cl 6,82 |
| Tr.% : | | 42,5 | | 2,36 | | 37,0 | | 12,5 | 7,0 |

g) $\{CuBr(C_9H_6S_3)_2\}$ :

Analyse pour $CuBrC_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 38,32 | H | 2,14 | S | 34,10 | Br | 14,16 | |
| Tr.% : | | 38,7 | | 2,18 | | 32,8 | | 14,2 | |

## 6. $\{CuNO_3(C_9H_6S_3)_2\}$ et $\{Cu(C_9H_6S_3)_3\}(ClO_4)$

Les produits de départ sont déshydratés au préalable en les chauffant à reflux dans un mélange éthanol-diméthoxypropane. La suite des opérations se fait comme pour les composés bromés et chlorés. Cependant, il peut arriver que la précipitation ne se fasse qu'à froid, il est même parfois nécessaire d'ajouter de l'éther de pétrole et d'agiter vigoureusement.

a) $\{Cu(NO_3)(C_9H_6S_3)_2\}$ :

Analyse pour $CuC_{18}H_{12}NO_3S_6$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 39,58 | H | 2,21 | S | 35,22 | Cu | 11,63 | N | 2,56 | |
| Tr.% : | | 40,3 | | 2,24 | | 35,6 | | 10,6 | | 2,44 | |

b) $\{Cu(C_9H_6S_3)_3\}(Cl\ell O_4)$ :

Analyse pour $CuClC_{27}H_{18}O_4S_9$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 40,84 | H | 2,28 | S | 36,34 | Cu | 8,00 | Cl | 4,46 | |
| Tr.% : | | 41,4 | | 2,40 | | 35,8 | | 8,0 | | 4,44 | |

## 7. Complexes du titane(III)

L'halogénure de titane $TiX_4$ (X = Cl, Br) et de la dithiole-1,2 thione-3 sont dissous dans du tétrachlorure de carbone désaéré au maximum; ils sont mélangés dans le rapport 1/3. La solution de $TiX_4$ dans le tétra-

chlorure de carbone est ajoutée goutte à goutte au coordinat soufré, car la réaction est violente. Le complexe vert-sombre précipite immédiatement. Une fois l'addition du $TiX_4$ terminée, on chauffe légèrement à reflux sous courant d'azote.

a) $\{TiCl_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}$ :

Analyse pour $TiCl_3C_{4,5}H_3S_{4,5}$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 15,20 | S | 40,57 | Cl | 29,90 | |
| Tr.% : | | 16,1 | | 40,5 | | 28,4 | |

b) $\{TiBr_3(C_3H_2S_3)_{1,5}\}, 1H_2O$ :

Analyse pour $TiBr_3C_{4,5}H_5OS_{4,5}$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 10,66 | H | 0,99 | S | 28,46 | Br | 47,28 |
| Tr.% : | | 11,7 | | 1,01 | | 28,5 | | 47,3 |

c) $\{TiCl_3(C_4H_4S_3)_2\}, 1H_2O$ :

Analyse pour $TiCl_3C_8H_{10}OS_6$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 20,50 | H | 2,15 | S | 41,03 | Cl | 22,69 |
| Tr.% : | | 21,3 | | 2,30 | | 40,4 | | 22,7 |

d) $\{TiBr_3(C_4H_4S_3)_2\}$ :

Analyse pour $TiBr_3C_8H_8S_6$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 16,45 | Br | 41,04 |
| Tr.% : | | 15,6 | | 41,2 |

e) $\{TiCl_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\}$ :

Analyse pour $TiCl_3C_{7,5}H_9S_{4,5}$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 22,65 | S | 36,28 | Cl | 26,74 |
| Tr.% : | | 23,5 | | 36,3 | | 25,8 |

f) $\{TiBr_3(C_5H_6S_3)_{1,5}\},1H_2O$ :

Analyse pour $TiBr_3C_{7,5}H_{11}OS_{4,5}$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 16,40 | H | 2,01 | S | 26,27 | Br 43,66 |
| Tr.% : | | 16,7 | | 1,89 | | 25,8 | 43,9 |

g) $\{TiCl_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ :

Analyse pour $TiCl_3C_{10,5}H_6S_6$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 26,34 | S | 40,17 | Cl | 22,21 |
| Tr.% : | | 26,3 | | 36,7 | | 21,9 |

h) $\{TiBr_3(C_7H_4S_4)_{1,5}\}$ :

Analyse pour $TiBr_3C_{10,5}H_6S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 20,60 | H | 0,99 | S | 31,42 | Br 39,16 |
| Tr.% : | | 20,7 | | 1,11 | | 31,6 | 36,7 |

i) $\{TiBr_3(C_9H_6S_3)_{1,5}\}$ :

Analyse pour $TiBr_3C_{13,5}H_9S_{4,5}$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 26,88 | S | 23,92 | Br | 39,75 |
| Tr.% : | | 26,8 | | 23,7 | | 39,7 |

j) $\{TiCl_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ :

Analyse pour $TiCl_3C_{15}H_{12}O_{1,5}S_{4,5}$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 34,65 | H | 2,33 | S | 27,74 | Cl 20,46 |
| Tr.% : | | 35,0 | | 2,53 | | 27,4 | 20,9 |

k) $\{TiBr_3(C_{10}H_8OS_3)_{1,5}\}$ :

Analyse pour $TiBr_3C_{15}H_{12}O_{1,5}S_{4,5}$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 27,79 | H | 1,87 | S | 22,26 | Br 36,98 |
| Tr.% : | | 27,8 | | 2,20 | | 21,9 | 36,9 |

# CHAPITRE III

## COMPLEXES PSEUDO-TETRAEDRIQUES OU OCTAEDRIQUES DE LA DITHIOLE-1,2 THIONE-3 ET DE SES DERIVES, AVEC LE MERCURE(II), LE ZINC(II) ET L'ETAIN(IV).

## I N T R O D U C T I O N

Acides "mous" par excellence, les ions du mercure se complexent facilement avec la dithiole-1,2 thione-3, ce qui explique que les premiers composés métalliques de cette molécule soufrée furent mercuriques. Le chlorure mercurique a d'ailleurs joué un rôle important dans le processus de purification des dithiole-1,2 thiones-3 lors de leurs synthèses (20,111,112). Le zinc, élément du groupe $II_B$ comme le mercure, est moins réactif que celui-ci vis-à-vis des "bases molles", ce qui confirme sa qualité "d'acide intermédiaire" de la classification de PEARSON. Un composé du chlorure de zinc(II) et de la dithiole-1,2 thione-3 a cependant été mis en évidence par VORONKOV (17) et LANDIS (18). Quant aux complexes de l'étain(IV), nombre d'entre eux sont connus depuis longtemps (18,19,21,23); PEARSON (16) considère l'ion $Sn^{4+}$ comme un acide "dur", par contre SCHWARZENBACH (113) le classe parmi les cations de la série B.

Aucune donnée concernant la stéréochimie des complexes du mercure(II), du zinc(II), de l'étain(IV) et de la dithiole-1,2 thione-3 n'existait jusqu'à présent. Aussi nous avons synthétisé une nouvelle série de ces composés afin de préciser l'entourage du métal central et les modes de liaison, ceci en nous basant essentiellement sur les résultats de l'analyse des spectres infrarouges.

Dans ce chapitre les produits suivants seront étudiés :

- Les di-μ-halogénobis{halogéno(dithiole-1,2 thione-3)mercure(II)}
  - $\{HgCl_2(C_3H_2S_3)\}_2$ jaune-serin
  - $\{HgBr_2(C_3H_2S_3)\}_2$ jaune
  - $\{HgI_2(C_3H_2S_3)\}_2$ orangé

- Les di-μ-halogénobis{halogéno(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)mercure(II)}
  - $\{HgCl_2(C_9H_6S_3)\}_2$ jaune
  - $\{HgI_2(C_9H_6S_3)\}_2$ orangé

- Le μ-(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)bis{dibromo (phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)mercure(II)}
  - $\{HgBr_2(C_9H_6S_3)_{1,5}\}_2$ orangé

- Les dihalogénobis(dithiole-1,2 thione-3)zinc(II)
  - $\{ZnCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ jaune-serin
  - $\{ZnBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ jaune-sale
  - $\{ZnI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ jaune-marron

- Les dihalogénobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)zinc(II)
  - $\{ZnCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ jaune
  - $\{ZnBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ jaune
  - $\{ZnI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ jaune

- Les tétrahalogénobis(dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)
  - $\{SnCl_4(C_3H_2S_3)_2\}$ jaune-serin
  - $\{SnBr_4(C_3H_2S_3)_2\}$ jaune

- Les tétrahalogénobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

  - $\{SnCl_4(C_5H_6S_3)_2\}$ jaune-sale
  - $\{SnBr_4(C_5H_6S_3)_2\}$ rouge-brun

- Les tétrahalogénobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

  - $\{SnCl_4(C_7H_4S_4)_2\}$ jaune
  - $\{SnBr_4(C_7H_4S_4)_2\}$ rouge-orangé

- Les tétrahalogénobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

  - $\{SnCl_4(C_9H_6S_3)_2\}$ jaune-serin
  - $\{SnBr_4(C_9H_6S_3)_2\}$ jaune-orangé

- Le tétrachlorobis(*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

  - $\{SnCl_4(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ orangé

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 1. Composés du mercure(II)

Quelles que soient les proportions du mélange dithiole-1,2 thione-3 - sel mercurique (1/1 ou 2/1), nous obtenons toujours le même complexe 1:1. Avec la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, maintes tentatives pour isoler $\{HgCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$, obtenu par VORONKOV (24), se sont avérées veines; en faisant varier les proportions du coordinat organique par rapport au sel métallique deux solides sont synthétisés, $\{HgCl_2(C_9H_6S_3)\}_2$ d'une part et $\{HgCl_2(C_9H_6S_3)_{1,5}\}_2$ d'autre part, mais aucun complexe 1:2 n'est formé. Seul le complexe de stoechiométrie $\{HgBr_2(C_9H_6S_3)_{1,5}\}_2$, précipite par addition au bromure mercurique de solutions de différentes concentrations en phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Les mesures conductimétriques des composés ont été effectuées dans le nitrobenzène à deux concentrations. Tous les produits sont moléculaires.

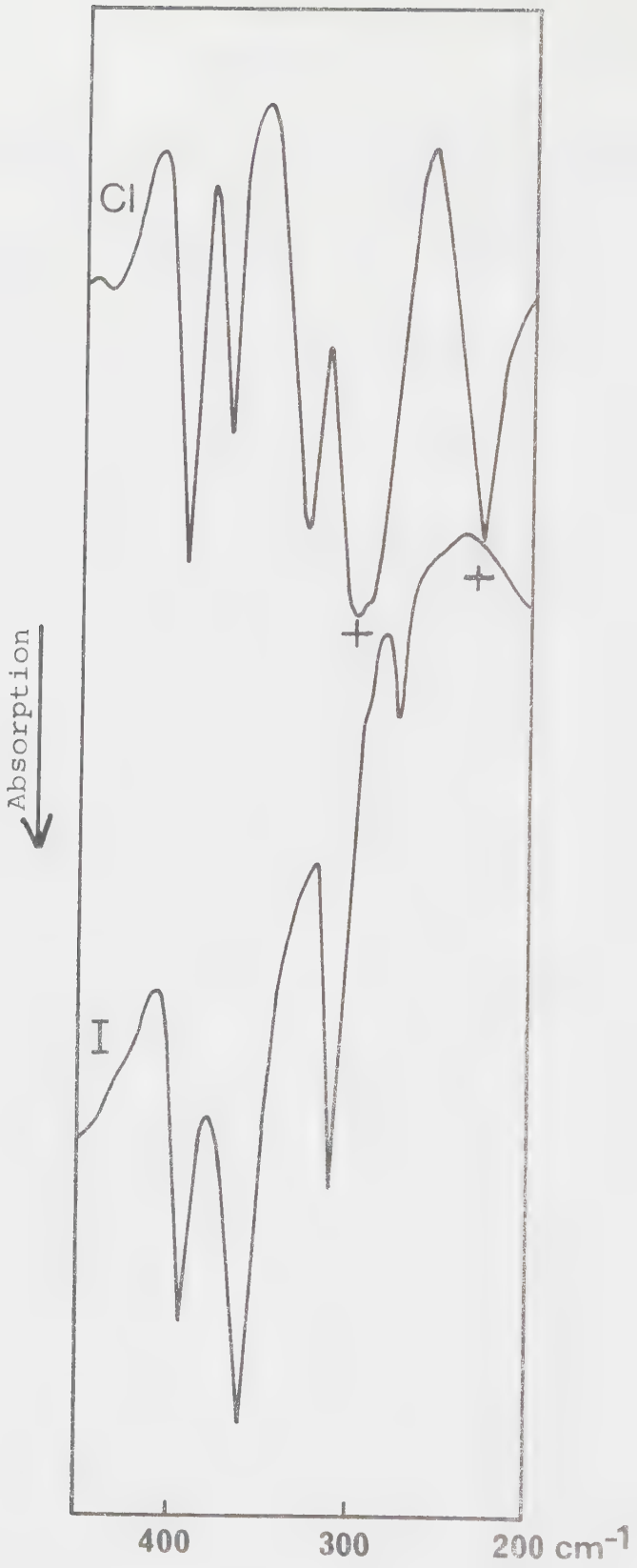



Figure 1 - Spectres infrarouges de $\{HgX_2(C_9H_6S_3)\}_2$

X = Cl ou I

\+ νHg-Cl

TABLEAU I

Conductivités molaires dans le nitrobenzène à 21°C

en $ohm^{-1}mole^{-1}cm^2$

| Composés | $\Lambda$ C=$10^{-3}$M | $\Lambda$ C=$10^{-4}$M | Composés | $\Lambda$ C=$10^{-3}$M | $\Lambda$ C=$10^{-4}$M |
|---|---|---|---|---|---|
| $\{HgCl_2(C_3H_2S_3)\}_2$ | 1,4 | 6,3 | $\{HgCl_2(C_9H_6S_3)\}_2$ | 1,2 | 5,1 |
| $\{HgBr_2(C_3H_2S_3)\}_2$ | 2,3 | 7,3 | $\{HgBr_2(C_9H_6S_3)_{1,5}\}_2$ | 1,5 | 6,0 |
| $\{HgI_2(C_3H_2S_3)\}_2$ | 0,7 | 5,5 | $\{HgI_2(C_9H_6S_3)\}_2$ | 0,8 | 5,5 |

Pour les complexes 1:1 du mercure(II) deux types de structures peuvent être essentiellement retenus (114) : un dimère pseudo-tétraédrique ($C_{2h}$) avec pont halogène et coordinats organiques en position *trans* (schéma 1), ou une symétrie trigonale de l'ion $Hg^{2+}$ (schéma 2).

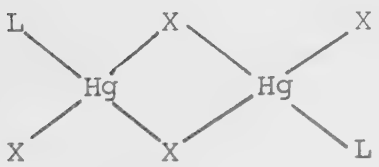



Schéma 1

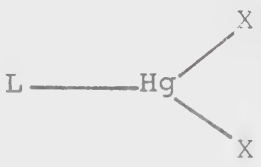
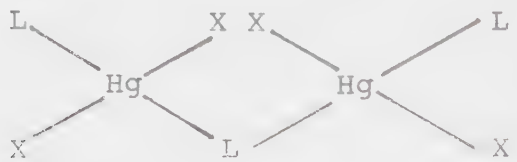



Schéma 2

Dans ce dernier cas deux bandes (doublet) intenses νHg-X, actives en infrarouge (symétrie $C_{2v}$), doivent apparaître. Or, l'étude comparative des spectres des composés $\{HgX_2L\}_2$, entre 400 et 200 $cm^{-1}$, ne permet d'attribuer qu'une seule bande à une vibration νHg-X, X terminal, ce résultat infirme un entourage trigonal du mercure(II) dans les complexes isolés. Dans le cas d'un dimère

tétraédrique DEACON et coll. (115) prévoient une vibration νHg-X, X en position terminale, de type $B_u$, et une vibration νHg-X, X en position pontée, de type $A_u$. Sur les spectres des complexes soufrés $\{HgCl_2L\}_2$, une bande forte est notée vers 300 $cm^{-1}$, qui disparaît sur ceux de $\{HgBr_2L\}_2$ et $\{HgI_2L\}_2$, on peut donc l'assigner à une vibration νHg-Cl, Cl en position terminale. De plus, sur le spectre de $\{HgCl_2(C_9H_6S_3)\}_2$ il apparaît vers 227 $cm^{-1}$ un pic d'intensité moyenne, attribuable à une vibration νHg-Cl ponté. Le diagramme de $\{HgBr_2(C_3H_2S_3)\}_2$ a été décrit jusqu'à 80 $cm^{-1}$ sur un appareil de haute performance, deux absorptions, caractéristiques d'une vibration νHg-Br terminal et νHg-Br ponté, sont notées vers 200 et 115 $cm^{-1}$. Par ailleurs, tous les spectres présentent une ou deux bandes d'intensités notables, vers 320 et 280 $cm^{-1}$, attribuables à des vibrations νHg-S.

Dans le domaine 400-200 $cm^{-1}$, une seule bande supplémentaire, par rapport à la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, est notée à 305 $cm^{-1}$ sur le spectre de $\{HgBr_2(C_9H_6S_3)_{1,5}\}_2$, elle est assignée à la vibration νHg-S. Aucune absorption pouvant être identifiée à νHg-Br n'apparaît au-dessus de 200 $cm^{-1}$. D'après sa stoechiométrie, la stéréochimie suivante peut être proposée pour ce composé :




Le spectre infrarouge est compatible avec un entourage tétraédrique de l'ion central, en effet, la bande νHg-Br a été attribuée par de nombreux auteurs (115-117), à des pics situés en-dessous de 200 $cm^{-1}$ pour des complexes tétraédriques.

Le chlorure mercurique était utilisé dans la préparation de la dithiole-1,2 thione-3. En effet, l'une des ultimes étapes de la synthèse de ces molécules soufrées consistait à obtenir le composé mercurique correspondant, on régénérait la dithiole-1,2 thione-3 à partir de ce complexe. Le passage du produit complexé à la molécule libre se faisant dans des conditions expérimentales très douces, ceci suppose

une rupture facile du lien métal-coordinat et donc l'existence d'une liaison faible entre ces deux protagonistes. Cette faiblesse est mise en évidence et confirmée par le déplacement dans les complexes, vers les grands nombres d'onde de la bande de vibration νC=S de la dithiole-1,2 thione-3 (voir chapitre I).

TABLEAU II

Assignations proposées de quelques bandes infrarouges des complexes du mercure(II)

| Composés | νC=S | Δν | νHg-X | νHg-S |
|---|---|---|---|---|
| $C_3H_2S_3$ | 1164(F) | | | |
| $\{HgCl_2(C_3H_2S_3)\}_2$ | 1195(F) | + 31 | 300(F) | 318(M)<br>280(M) |
| $\{HgBr_2(C_3H_2S_3)\}_2$ | 1192(F) | + 28 | 199(MF)<br>116(F) | 328(M)<br>280(f) |
| $\{HgI_2(C_3H_2S_3)\}_2$ | 1182(M) | + 18 | | 319(MF) |
| $C_9H_6S_3$ | 1172(F) | | | |
| $\{HgCl_2(C_9H_6S_3)\}_2$ | 1200(M) | + 28 | 322(MF)<br>227(M) | 293(MF) |
| $\{HgBr_2(C_9H_6S_3)_{1,5}\}_2$ | 1197(M) | + 25 | | 305(F) |
| $\{HgI_2(C_9H_6S_3)\}_2$ | 1203(M) | + 31 | | 310(M)<br>273(f) |
| $\{HgCl_2(2mepy)\}_2$* | | | 285<br>218 | |

* dimère tétraédrique (118).

TABLEAU IV

Analogie des diagrammes de DEBYE-SCHERRER

| $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | | $\{ZnBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | |
|---|---|---|---|
| $d_{hk\ell}$ (Å) | I | $d_{hk\ell}$ (Å) | I |
| 10,10 | f | 10,15 | f |
| 9,16 | M | 9,11 | M |
| 7,65 | f | 7,62 | f |
| 6,96 | MF | 6,94 | MF |
| 5,67 | tf | 5,66 | tf |
| 5,29 | Mf | 5,27 | f |
| 4,80 | M | 4,79 | Mf |
| 4,43 | tf | 4,39 | tf |
| 4,00 | M | 4,00 | M |
| 3,86 | tf | 3,87 | tf |
| 3,46 | M | 3,46 | M |
| 3,21 | MF | 3,21 | MF |
| 3,10 | f | 3,10 | f |
| 2,81 | f | 2,80 | f |
| 2,69 | Mf | 2,68 | Mf |
| 2,63 | f | 2,63 | f |

## 2. Composés du zinc(II)

Ils possèdent une conductivité très faible dans le nitrométhane et le nitrobenzène (tableau III) compatible avec une structure moléculaire.

Pour des complexes pseudo-tétraédriques du zinc(II) $\{ZnX_2L_2\}$, COATES et RIDLEY (117) observent deux bandes $\nu$Zn-X vers 310 et 290 $cm^{-1}$ quand X = Cl, et, 250 et 210 $cm^{-1}$ quand X = Br. Sur les spectres des composés du zinc(II) avec la dithiole-1,2 thione-3, on observe deux bandes de fortes intensités qui se déplacent lorsqu'on passe du produit chloré au produit iodé, on peut donc les assigner à une vibration $\nu$Zn-X. Il existe deux autres absorptions, situées à des fréquences sensiblement fixes vers 310 et 280 $cm^{-1}$ pour les trois complexes, elles peuvent être attribuées à des vibrations $\nu$Zn-S. Les positions des pics dus à $\nu$Zn-X suggèrent un entourage pseudo-tétraédrique du zinc(II) dans les complexes halogénés avec la dithiole-1,2 thione-3. Une telle stéréochimie est en accord avec l'analogie des spectres de poudre constatée pour $\{ZnBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$, $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ et $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$, pour $\{ZnI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ et $\{CoI_2(C_9H_6S_3)_2\}$, et pour $\{ZnI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ et $\{NiI_2(C_3H_2S_3)\}$ (voir tableau IV). En effet, un champ tétraédrique pour le cobalt(II) et le nickel(II) a déjà été déterminé dans leurs complexes (chapitre I).

## 3. Composés de l'étain(IV)

Ils se décomposent partiellement dans le nitrobenzène, aussi leurs conductivités molaires ont été déterminées dans le nitrométhane. Tous les produits sont moléculaires (tableau III).

Le calcul du nombre de vibrations normales dans un complexe octaédrique monomère du type $\{SnX_4L_2\}$ permet de distinguer les deux configurations *trans* et *cis*. En effet, dans le cas d'un composé de symétrie $D_{4h}$ (*trans*) une bande de vibration $\nu$Sn-X et une $\nu$Sn-S sont attendues, tandis que pour une symétrie $C_{2v}$ (*cis*) quatre bandes de vibration $\nu$Sn-X et deux $\nu$Sn-S sont possibles.

TABLEAU III

Conductivités molaires des complexes du zinc(II) et de l'étain(IV)

($C = 10^{-3}M$)

| Composés† | $\Lambda$ ($ohm^{-1}mole^{-1}cm^2$) | Composés* | $\Lambda$ ($ohm^{-1}mole^{-1}cm^2$) |
|---|---|---|---|
| $\{ZnCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 3,7 | $\{SnCl_4(C_3H_2S_3)_2\}$ | 12,0 |
| $\{ZnBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 2,6 | $\{SnBr_4(C_3H_2S_3)_2\}$ | 12,4 |
| $\{ZnI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 2,8 | $\{SnCl_4(C_5H_6S_3)_2\}$ | 10,6 |
| $\{ZnCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 2,8 | $\{SnBr_4(C_5H_6S_3)_2\}$ | 8,5 |
| $\{ZnBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 3,0 | $\{SnCl_4(C_7H_4S_4)_2\}$ | 13,7 |
| $\{ZnI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 2,8 | $\{SnBr_4(C_7H_4S_4)_2\}$ | 18,0 |
| | | $\{SnCl_4(C_9H_6S_3)_2\}$ | 15,1 |
| | | $\{SnBr_4(C_9H_6S_3)_2\}$ | 17,3 |
| | | $\{SnCl_4(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 10,0 |

† dans le nitrobenzène

* dans le nitrométhane

Les absorptions caractéristiques des vibrations $\nu$Sn-X sont généralement très fortes et très larges. Comme la bande $\nu$Sn-Br apparaît à des fréquences plus basses que celles de $\nu$Sn-Cl, il est très facile de les identifier. Certains pics $\nu$Sn-X sont accompagnés d'une épaule pour l'état solide qui disparaît sur les spectres des composés en solution dans le nitrométhane ou l'acétonitrile, probablement due à un effet de cristal. Les fréquences des pics de vibration métal-halogène sont très voisines de celles reportées antérieurement pour un complexe de l'étain(IV)

TABLEAU V

Attributions proposées de quelques bandes des spectres infrarouges de $\{ZnX_2L_2\}$ et $\{SnX_4L_2\}$

| Composés | νC=S | Δν | νM-X | νM-S |
|---|---|---|---|---|
| $C_3H_2S_3$ | 1164 (F) | | | |
| $\{ZnCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1185 (ép)<br>1180 (F) | + 16 | 305 (F)<br>293 (MF) | 316 (F)<br>308 (F) |
| $\{ZnBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1188 (ép)<br>1181 (F) | + 17 | 226 (F)<br>208 (F) | 321 (F)<br>310 (MF) |
| $\{ZnI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1184 (ép)<br>1174 (F) | + 10 | ∿ 200 (F) | 320 (MF)<br>310 (F) |
| $\{SnCl_4(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1191 (F) | + 27 | 307 (ép)<br>298 (TF) | 345 (F) |
| $\{SnBr_4(C_3H_2S_3)_2\}$ | 1187 (F) | + 23 | 217 (TF) | 338 (F) |
| $C_9H_6S_3$ | 1172 (F) | | | |
| $\{ZnCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1196 (M) | + 24 | 310 (TF)<br>285 (F) | 278 (F) |
| $\{ZnBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1195 (M) | + 23 | 234 (F)<br>200 (M) | 310 (F)<br>281 (M) |
| $\{ZnI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1193 (M) | + 21 | 200 (MF) | 310 (M)<br>275 (Mf) |
| $\{SnCl_4(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1210 (MF) | + 38 | 315 (ép)<br>303 (MF) | 327 (F) |
| $\{SnBr_4(C_9H_6S_3)_2\}$ | 1202 (M) | + 30 | 230 (ép)<br>217 (TF) | 328 (F) |
| $C_5H_6S_3$ | 1162 (F) | | | |
| $\{SnCl_4(C_5H_6S_3)_2\}$ | 1168 (F) | + 6 | 310 (TF)<br>302 (ép) | 332 (ép) |
| $\{SnBr_4(C_5H_6S_3)_2\}$ | 1162 (Mf) | 0 | 276 (M)<br>220 (ép)<br>210 (Mf) | 318 (Mf)<br>298 (Mf) |
| $C_7H_4S_4$ | 1173 (F) | | | |
| $\{SnCl_4(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1194 (F)<br>1182 (F) | + 15 | 309 (ép)<br>301 (TF) | 321 (F) |
| $\{SnBr_4(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1190 (M) | + 17 | 220 (ép)<br>214 (TF) | 310 (F) |
| $C_{10}H_8OS_3$ | 1192 (F) | | | |
| $\{SnCl_4(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 1215 (F) | + 23 | 302 (TF)<br>296 (ép) | 313 (F) |

avec la pyridine (119) et sont caractéristiques de la configuration *trans* d'un octaèdre.

Après élimination des absorptions dues au coordinat et aux vibrations métal-halogène, il est possible d'identifier les bandes de vibration νSn-S. Celles-ci ont été localisées par FINCH et STEELE (120) ou DOUEK et SPICKETT (121) entre 400 et 500 $cm^{-1}$. Dans ce domaine spectral, sur les diagrammes de nos composés, aucun pic ne correspond à une telle vibration. Par contre, vers 320 $cm^{-1}$ une forte absorption apparaît sur les spectres de tous les produits, on peut l'identifier à une vibration νSn-S. Dans la région 200-500 $cm^{-1}$ une seule bande est attribuable à la vibration étain-soufre, en accord avec une configuration *trans* qui résulterait principalement d'un effet stérique. Le spectre de $\{SnBr_4(C_5H_6S_3)_2\}$ présente une particularité : dans le domaine d'attribution des vibrations νSn-S et νSn-Br cinq bandes, d'intensités moyennes apparaissent; pour ce composé une configuration *cis* est donc possible.

## 4. Etude par effet "Mössbauer" des complexes de l'étain(IV

Nous avons entrepris une étude de l'effet "Mössbauer" sur les composés de l'étain(IV) pensant, comme dans le cas des produits du fer(II) avec les dithiole-1,2 thiones-3, obtenir des renseignements intéressants quant à la stéréochimie des complexes et à la force du champ des ligandes.

### *1. Déplacement isomère et force du coordinat*

Contrairement à celui du fer, le facteur $\frac{\delta R}{R}$ de l'étain ($^{119}Sn$) dans l'équation II (chapitre II, page 56 ) est positif (79) si bien que pour cet élément le déplacement isomère δ augmente avec la densité électronique s au noyau.

Les résultats obtenus pour nos composés sont rassemblés dans le tableau VI. Les déplacements isomères dans une même série halogénée (X = Cl ou Br) varient très peu par rapport à ceux mesurés pour $SnCl_4$ ou $SnBr_4$. Ceci montre la faible influence des dithiole-1,2 thiones-3 sur l'environnement immédiat de l'atome d'étain. Cette faible interaction entre $SnX_4$ et le coordinat soufré est en accord avec le caractère prédominant "dur" de l'étain(IV).

Très peu de paramètres "Mössbauer" concernant des complexes soufrés du type $\{SnX_4L_2\}$ ont été reportés (122). Cependant, nos valeurs sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans la littérature (tableau VI). D'une manière générale, les déplacements isomères diminuent avec l'électronégativité du donneur selon l'ordre : O < N < S < P (tableau VII). Plus les ligandes sont électronégatifs plus leurs répulsions respectives sont grandes, ceci a pour conséquence d'augmenter la polarité des liaisons étain-coordinats et de diminuer la densité électronique s sur l'atome d'étain (134).

Les composés bromés $\{SnBr_4L_2\}$ (L = dithiole-1,2 thiones) possèdent un $\delta$ supérieur à celui des complexes chlorés correspondants. Ce résultat est conforme aux prévisions. En effet, l'ion bromure, meilleur donneur $\sigma$ que l'ion chlorure, concentre sur l'atome d'étain une charge électronique s plus élevée, par ailleurs étant plus mauvais donneur $\pi$ que $Cl^-$ il diminuera, par rapport à celui-ci, la constante d'écran pour les électrons 5 s de l'étain.

Dans la série $\{SnCl_4L_2\}$, $\delta$ diminue avec l'encombrement stérique des coordinats organiques et ainsi $C_3H_2S_3$ serait meilleur donneur $\sigma$ que $C_{10}H_8OS_3$.

TABLEAU VI

Paramètres "Mössbauer" des complexes $\{SnX_4L_2\}$ (à 77°K) et de $SnX_4$ (X = Cl ou Br)

| Composés | $\delta$ ($mm.s^{-1}$) | $\Delta$ ($mm.s^{-1}$) | Largeur de la raie à mi-hauteur |
|---|---|---|---|
| $\{SnCl_4(C_3H_2S_3)_2\}$ | 0,773 ± 0,003 | 0 | 1,006 ± 0,009 |
| $\{SnCl_4(C_5H_6S_3)_2\}$ | 0,804 ± 0,002 | 0 | 1,040 ± 0,005 |
| $\{SnCl_4(C_7H_4S_4)_2\}$ | 0,749 ± 0,002 | 0 | 0,979 ± 0,008 |
| $\{SnCl_4(C_9H_6S_3)_2\}$ | 0,683 ± 0,004 | 0 | 0,933 ± 0,012 |
| $\{SnCl_4(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ | 0,679 ± 0,004 | 0 | 1,018 ± 0,015 |
| $\{SnBr_4(C_3H_2S_3)_2\}$ | 0,994 ± 0,005 | 0 | 0,936 ± 0,015 |
| $\{SnBr_4(C_5H_6S_3)_2\}$ | 1,013 ± 0,003 | 0 | 0,866 ± 0,010 |
| $\{SnBr_4(C_7H_4S_4)_2\}$ | 1,098 ± 0,002 | 0 | 0,988 ± 0,006 |
| $\{SnBr_4(C_9H_6S_3)_2\}$ | 0,990 ± 0,003 | 0 | 0,912 ± 0,009 |
| $SnCl_4$ (a) | 0,85 | 0 | |
| $SnBr_4$ (a) | 1,15 | 0 | |

(a) référence (80).

*2. Eclatement quadrupolaire et symétrie des complexes*

Un état nucléaire de spin $I > \frac{1}{2}$ possède un moment quadrupolaire Q qui peut donner une interaction avec un gradient du champ électrique q. La dégénérescence des états nucléaires est modifiée et les énergies E des transitions permises (79) sont déterminées par la formule :

$$E = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-I)} \{ 3I_z^2 - I(I+1) \} (1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2} \qquad (III)$$

où I est le spin nucléaire et $\eta$ un paramètre définissant l'asymétrie du champ électrique. Dans de nombreux cas l'état excité est $I = \frac{3}{2}$, ce qui permet de simplifier l'équation précédente, et l'éclatement quadrupolaire est donné par l'équation :

$$\Delta = \frac{e^2 q Q}{2} \{ 1 + \frac{\eta^2}{3} \}^{1/2} \qquad (IV)$$

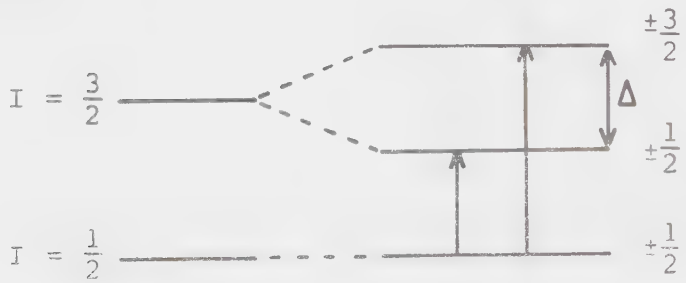



Figure 2 - Diagramme de niveaux d'énergie nucléaire : interactions quadrupolaires.

L'amplitude du gradient du champ électrique dépend de plusieurs facteurs :

*a) stéréochimie du composé : pour une géométrie tétraédrique ou octaédrique régulière le gradient du champ électrique est nul;*

*b) structure de la liaison σ (étain-ligandes) : des différences d'électronégativités des atomes liés à l'étain créent un déséquilibre électronique générateur d'un champ électrique;*

*c) structure de la liaison π liante (étain-ligandes) : des différences de caractère π liant entre les divers coordinats peuvent modifier l'occupation relative des orbitales 5p et 5d de l'étain et avoir un effet comparable à celui observé en b).*

De ces deux derniers facteurs,(b) est le plus important (135), l'influence de la liaison π est secondaire. Il est montré (80) que l'éclatement quadrupolaire Δ dans le cas de (b) résulte essentiellement d'une inégale occupation des orbitales 5p et 5d de l'étain et plus particulièrement des orbitales 5p. PARISH et PLATT (134) ont calculé, en utilisant la méthode de FITZSIMMONS (136) du modèle de la charge ponctuelle, les valeurs théoriques de Δ pour des complexes octaédriques $\{SnX_4L_2\}$ *cis* et *trans*, ceci dans le cas d'un déséquilibre notable de la distribution des électrons dans la liaison σ . Ils trouvent pour les composés *trans* un éclatement quadrupolaire qui est sensiblement le double de celui calculé pour un composé *cis*.

Cette méthode devrait donc permettre de distinguer les configurations *cis* et *trans*. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement pour de nombreux complexes octaédriques du type $\{SnX_4R_2\}$ (X = Cl, Br ou I; R = alkyl ou allyl) (134,136-146) et $\{SnX'_4Y_2\}$ (X'= S; Y = coordinats à O ou N donneur) (147). En contradiction avec cette théorie, quelques composés *trans* possédant des coordinats à azote ou soufre donneur dont les structures cristallines ont été établies (124,125,127,129,133) ont des Δ nuls. Notons que tous les complexes octaédriques du type $\{SnX_4L_2\}$ ou $\{SnX_4L\}$ (X = halogène; L = coordinat à soufre donneur) signalés dans la littérature (122) ont un éclatement quadrupolaire nul. Comme eux, nos complexes avec les dithiole-1,2 thiones-3 possèdent un Δ non décelable dans les limites de sensibilité de l'appareil utilisé (tableau VI). La configuration *trans* que nous avons proposée pour ces produits d'après l'examen de leurs spectres infrarouges n'est pas en contradiction avec ce résultat "Mössbauer". En effet, pour que l'on puisse distinguer deux conformations *cis* et *trans* par la détermination du paramètre de l'éclatement quadrupolaire, il faut que les polarités des liaisons Sn-S et Sn-X (X = Cl,Br) soient suffisamment différentes. Or, la faiblesse de la liaison étain-soufre de la dithiole-1,2 thione-3, mise en évidence en infrarouge et par la valeur du déplacement isomère δ , compense les différences d'électronégativités du soufre et des halogènes (Cl ou Br). Ceci explique l'absence d'éclatement quadrupolaire pour nos complexes soufrés. Notons cependant que sur les spectres "Mössbauer" de $\{SnCl_4(C_9H_6S_3)_2\}$ et $\{SnCl_4(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ la raie unique est affectée d'une faible asymétrie qui est due à la taille des ligandes (fig.3).

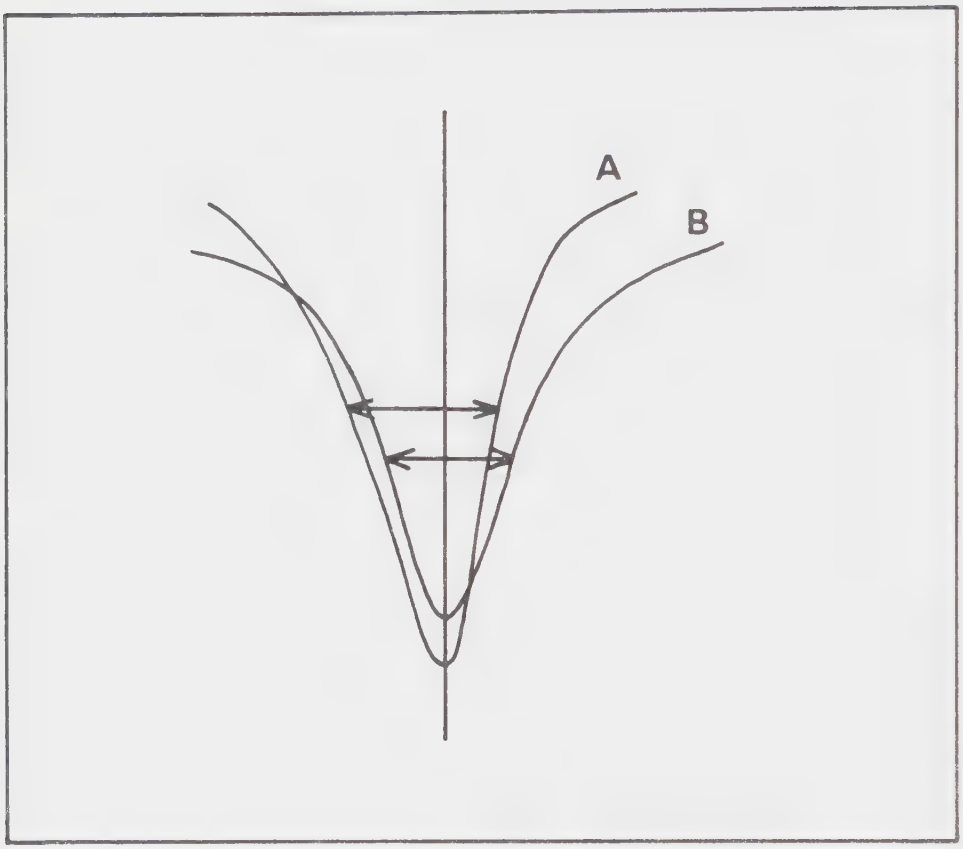



Figure 3 - Diagrammes "Mössbauer" de

- A $\{SnCl_4(C_{10}H_8OS_3)_2\}$
- B $\{SnCl_4(C_3H_2S_3)_2\}$

| | | |
|---|---|---|
| Déplacement isomère | $\delta_A$ = 0,679 | mm.s$^{-1}$ |
| | $\delta_B$ = 0,773 | " |
| Largeur de bande | $\ell_A$ = 1,018 | " |
| | $\ell_B$ = 1,006 | " |

TABLEAU VII

Comparaison des paramètres "Mössbauer" de complexes octaédriques $\{SnX_4L_2\}$ de différentes configurations.

| Composés | Configuration établies d'après : R-X | IR ou Raman | Ref. | δ | Δ | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\{SnCl_4(C_3H_2S_3)_2\}$ | | *trans* | ce travail | 0,77 | 0 | ce travail |
| $\{SnBr_4(C_3H_2S_3)_2\}$ | | *trans* | ce travail | 0,99 | 0 | ce travail |
| $[SnCl_4\{(n\text{-}C_4H_9)_3P\}_2]$ | | | | 0,87 | 1,0 | (122) |
| $[SnCl_4\{(C_6H_5)_3P\}_2]$ | | *trans* | (123) | 0,75 | 0 | (123) |
| $[SnBr_4\{(CH_2)_4S\}_2]$ | *trans* | | (124) | 0,99 | 0 | (122) |
| $[SnCl_4\{(CH_3)_2N\}_2CS_2]$ | | | | 0,70 | 0 | (122) |
| $\{SnCl_4(CH_3CN)_2\}$ | *cis* | | (125) | 0,38 | 0,91 | (126) |
| $\{SnCl_4(NMe_3)_2\}$ | | *trans* | (126) | 0,59 | 0 | (126) |
| $\{SnCl_4(py)_2\}$ | *trans* | | (127) | 0,51 | 0 | (80) |
| $\{SnBr_4(py)_2\}$ | *trans* | | (127) | 0,74 | 0 | '80,128) |
| $\{SnBr_4(POCl_3)_2\}$ | *cis* | | (129) | 0,51 | 1,12 | (130) |
| $\{SnCl_4(Et_2O)_2\}$ | | *trans* | (131) | 0,45 | 1,10 | (132) |
| $\{SnCl_4(Me_2SO)_2\}$ | *cis* | | (133) | 0,38 | 0 | (130) |

En effet, dans le cas d'une faible interaction avec l'accepteur et le donneur, l'éclatement quadrupolaire est très sensible à l'influence des effets stériques (123).

TABLEAU VIII

Fréquences ($cm^{-1}$) de quelques bandes infrarouges des complexes $\{LX_2\}$

| Composés | νC=S | Δν | νX-X | Absorptions dans le domaine 400-200 $cm^{-1}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_2S_3$ | 1164(F) | | | 380(F) | 354(M) | | 264(M) | |
| $\{(C_3H_2S_3)I_2\}$ | 1180(Mf) | + 16 | | 382(Mf) | 355(M) | 300(TF) | | |
| $C_4H_4S_3$ | 1178(F) | | | 380(F) | 316(f) | | 218(tf) | |
| $\{(C_4H_4S_3)I_2\}$ | 1185(M) | + 7 | | 378(M) | 352(tf) | 340(Mf) | 266(Mf) | |
| $C_5H_6S_3$ | 1162(F) | | | 393(MF) | 344(MF) | | 275(f) | |
| $\{(C_5H_6S_3)Br_2\}$ | 1162(M) | 0 | | 398(MF) | 378(Mf) | 339(F) | 280(Mf) | |
| $\{(C_5H_6S_3)I_2\}$ | 1157(F) | - 5 | | 395(Mf) | 360(Mf) | 287(M) | 275(f) | |
| $C_9H_6S_3$ | 1189(F)<br>1178(MF) | | | 399(f) | 389(M) | 345(Mf) | 286(Mf) | 218(f) |
| $\{(C_9H_6S_3)Br_2\}$ | 1226(MF) | + 43 | | 396(tf) | 371(f) | 319(MF) | 283(Mf) | |
| $\{(C_9H_6S_3)I_2\}$ | 1215(Mf) | + 30 | | 392(tf) | | 308(MF) | 268(Mf) | |
| $Br_2$* | | | 321 | | | | | |
| $I_2$* | | | 213 | | | | | |

* réf. (148).

## 5. Réactions de la dithiole-1,2 thione-3 sur $I_2$, $Br_2$ et les ions $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$ et $Zr^{4+}$

Afin de compléter notre investigation sur la réactivité de la dithiole-1,2 thione-3 vis-à-vis des acides métalliques ou halogénés, nous avons étudié, dans divers solvants non aqueux, son action sur l'iode, le brome et les ions $Zr^{4+}$, $Al^{3+}$ et $Mg^{2+}$. Aucun complexe n'est obtenu avec le zirconium(IV), l'aluminium(III) et le magnésium(II); avec $Br_2$ et $I_2$ il précipite, dès l'addition des coordinats organiques, des solides de couleurs foncées répondant, d'après les résultats analytiques, aux formules ($LX_2$). Dans ces composés la vibration $\nu C{=}S$ est déplacée vers les hautes fréquences par rapport aux coordinats libres sauf dans le cas où L est la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 (voir tableau VIII). De tels complexes 1/1 avec les halogènes avaient déjà été synthétisés par de nombreux auteurs, en particulier par LOZAC'H (21).

Les résultats obtenus sont ceux que laissait prévoir la classification de PEARSON. En effet, $I_2$ et $Br_2$ sont des acides "mous" alors que $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$ et $Zr^{4+}$ sont des acides "durs".

## C O N C L U S I O N

Nous avons synthétisé avec diverses dithiole-1,2 thiones-3 des complexes moléculaires avec le mercure(II), le zinc(II) et l'étain(IV). Nous avons proposé une symétrie pseudo-tétraédrique pour les composés dimères du mercure(II) $\{HgX_2L\}_2$ et monomères du zinc(II) $\{ZnX_2L_2\}$ Quant aux complexes octaédriques de l'étain(IV), ils possèdent pour la plupart une configuration *trans*; pour ces produits, les paramètres "Mössbauer" mettent en évidence la faiblesse de l'interaction métal-coordinats organiques.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## Préparation

### 1. Composés du mercure(II)

A 0,003 mole de dithiole-1,2 thione-3, solubilisée dans 15 ml d'acétone, on additionne 0,003 mole de sel métallique dissous dans le minimum d'acétone (environ 80 ml). Il précipite un solide jaune ou jaune orangé. Il est à noter que le mélange du coordinat organique L = $C_3H_2S_3$ et du sel mercurique dans les proportions 2/1 conduit à la formation du même complexe 1:1.

a) $\{HgCl_2(C_3H_2S_3)\}_2$ : *di-μ-chlorobis{chloro(dithiole-1,2 thione-3)mercure(II)}*

F = 212°C

Analyse pour $Hg_2Cl_4C_6H_4S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 8,88 | H | 0,49 | S | 23,70 | Cl 17,47 |
| Tr.% : | | 9,5 | | 0,66 | | 23,5 | 17,9 |

b) $\{HgBr_2(C_3H_2S_3)\}_2$ : *di-μ-bromobis{bromo(dithiole-1,2 thione-3)mercure(II)}*

F = 194°C

Analyse pour $Hg_2Br_4C_6H_4S_6$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 7,28 | S | 19,44 | Br | 32,30 |
| Tr.% : | | 7,7 | | 18,9 | | 32,3 |

c) $\{HgI_2(C_3H_2S_3)\}_2$ : *di-μ-iodobis{iodo(dithiole-1,2 thione-3)mercure(II)}*

F = 153°C

Analyse pour $Hg_2I_4C_6H_4S_6$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 6,12 | S | 16,34 |
| Tr.% : | | 6,4 | | 16,1 |

d) $\{HgCl_2(C_9H_6S_3)\}_2$ : *di-μ-chlorobis{chloro(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3) mercure(II)}*

F = 226°C

Analyse pour $Hg_2Cl_4C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 22,43 | H | 1,25 | S | 19,96 | Cl 14,71 |
| Tr.% : | | 22,7 | | 1,28 | | 20,6 | 14,6 |

e) $\{HgBr_2(C_9H_6S_3)_{1,5}\}_2$ : *μ-(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)bis{dibromo (phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)mercure(II)}*

F = 203°C

Analyse pour $Hg_2Br_4C_{27}H_{18}S_9$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 23,98 | H | 1,34 | S | 21,34 | Br 23,64 |
| Tr.% : | | 24,0 | | 1,44 | | 20,7 | 23,5 |

f) $\{HgI_2(C_9H_6S_3)\}_2$ : *di-μ-iodobis{iodo(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)mercure(II)}*

F = 164°C

Analyse pour $Hg_2I_4C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 16,26 | H | 0,91 | S | 14,47 |
| Tr.% : | | 16,4 | | 0,94 | | 14,1 |

## 2. Composés du zinc(II)

La dithiole-1,2 thione-3 (0,02 mole) et l'halogénure de zinc(II) (0,01 mole), dissous dans le minimum d'acétone, sont mélangés dans le rapport 2/1. On chauffe cette solution à reflux pendant quelques minutes. Au bout d'un certain temps il précipite un solide jaune-orangé dans le cas des composés bromé et iodé. Pour le produit chloré, il est nécessaire d'évaporer la majeure partie de la solution avant d'obtenir un précipité.

a) $\{ZnCl_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *dichlorobis(dithiole-1,2 thione-3)zinc(II)*

F = 192°C

Analyse pour $ZnCl_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 17,80 | H | 0,99 | S | 47,53 | Zn | 16,15 | Cl | 17,52 |
| Tr.% : | | 17,7 | | 1,04 | | 47,4 | | 16,2 | | 18,0 |

b) $\{ZnBr_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *dibromobis(dithiole-1,2 thione-3)zinc(II)*

F = 204°C

Analyse pour $ZnBr_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 14,59 | H | 0,82 | S | 38,97 | Zn | 13,24 | Br | 32,37 |
| Tr.% : | | 14,6 | | 1,00 | | 38,8 | | 13,4 | | 32,4 |

c) $\{ZnI_2(C_3H_2S_3)_2\}$ : *di-iodobis(dithiole-1,2 thione-3)zinc(II)*

F = 195°C

Analyse pour $ZnI_2C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 12,26 | H | 0,68 | S | 32,74 | Zn | 11,12 | I | 43,19 |
| Tr.% : | | 12,4 | | 0,81 | | 32,2 | | 12,0 | | 42,6 |

d) $\{ZnCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *dichlorobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)zinc(II)*

F = 164°C

Analyse pour $ZnCl_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 38,81 | H | 2,17 | S | 34,54 | Zn | 11,74 | Cl | 12,73 |
| Tr.% : | | 39,1 | | 2,20 | | 34,3 | | 12,0 | | 12,5 |

e) $\{ZnBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *dibromobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)zinc(II)*

F = 190°C

Analyse pour $ZnBr_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 33,99 | H | 1,90 | S | 30,25 | Zn | 10,28 | Br | 24,74 |
| Tr.% : | | 33,5 | | 1,88 | | 30,3 | | 10,3 | | 24,7 |

b) $\{ZnI_2(C_9H_6S_3)_2\}$ : *di-iodobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)zinc(II)*

F = 192°C

Analyse pour $ZnI_2C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 29,22 | H | 1,63 | S | 26,00 | Zn | 8,83 | I 34,30 |
| Tr.% : | | 28,2 | | 1,67 | | 25,3 | | 8,9 | 34,1 |

## 3. Composés de l'étain(IV)

A 0,004 mole de chlorure d'étain(IV) dissous dans 15 ml de tétrachlorure de carbone, on ajoute 0,008 mole de coordinat solubilisé dans 20 ml de $CCl_4$; il précipite un solide jaune ou orangé.

a) $\{SnCl_4(C_3H_2S_3)_2\}$ : *tétrachlorobis(dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)*

F = 194°C

Analyse pour $SnCl_4C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 13,62 | H | 0,76 | S | 36,37 | Cl | 26,80 |
| Tr.% : | | 14,4 | | 0,50 | | 36,4 | | 26,3 |

b) $\{SnBr_4(C_3H_2S_3)_2\}$ : *tétrabromobis(dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)*

F = 182°C

Analyse pour $SnBr_4C_6H_4S_6$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 10,19 | H | 0,57 | S | 27,22 | Br | 45,22 |
| Tr.% : | | 10,2 | | 0,53 | | 26,6 | | 44,6 |

c) $\{SnCl_4(C_5H_6S_3)_2\}$ : *tétrachlorobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)*

F = 180°C

Analyse pour $SnCl_4C_{10}H_{12}S_6$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 20,52 | H | 2,06 | S | 32,88 | Cl | 24,24 |
| Tr.% : | | 20,3 | | 2,16 | | 32,7 | | 24,2 |

d) $\{SnBr_4(C_5H_6S_3)_2\}$ : tétrabromobis(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

F = 176°C

Analyse pour $SnBr_4C_{10}H_{12}S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 15,74 | H | 1,58 | S | 25,22 | Br 41,89 |
| Tr.% : | | 15,9 | | 1,65 | | 25,4 | 41,0 |

e) $\{SnCl_4(C_7H_4S_4)_2\}$ : tétrachlorobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

F = 214°C

Analyse pour $SnCl_4C_{14}H_8S_8$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 24,26 | H | 1,16 | S | 37,00 | Cl 20,46 |
| Tr.% : | | 24,3 | | 1,18 | | 35,6 | 21,0 |

f) $\{SnBr_4(C_7H_4S_4)_2\}$ : tétrabromobis(thiényl-5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

F = 196°C

Analyse pour $SnBr_4C_{14}H_8S_8$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 19,30 | H | 0,92 | S | 29,45 | Br 36,70 |
| Tr.% : | | 18,8 | | 1,10 | | 26,0 | 36,1 |

g) $\{SnCl_4(C_9H_6S_3)_2\}$ : tétrachlorobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

F = 222°C

Analyse pour $SnCl_4C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 31,73 | H | 1,77 | S | 28,24 | Cl 20,82 |
| Tr.% : | | 31,8 | | 1,84 | | 28,2 | 20,7 |

h) $\{SnBr_4(C_9H_6S_3)_2\}$ : tétrabromobis(phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)étain(IV)

F = 188°C

Analyse pour $SnBr_4C_{18}H_{12}S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 25,16 | H | 1,41 | S | 22,40 | Br 37,21 |
| Tr.% : | | 25,2 | | 1,37 | | 22,5 | 37,4 |

*i)* $\{SnCl_4(C_{10}H_8OS_3)_2\}$ : *tétrachlorobis(p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3) étain(IV)*

F = 165°C

Analyse pour $SnCl_4C_{20}H_{16}O_2S_6$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 32,40 | H | 2,17 | S | 25,95 | Cl 19,13 |
| Tr.% : | | 30,8 | | 2,35 | | 24,1 | 19,0 |

*j)* $\{(C_3H_2S_3)I_2\}$: *(dithiole-1,2 thione-3)iode.*

F = 113°C

Analyse pour $I_2C_3H_2S_3$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 9,28 | H | 0,52 | S | 24,78 | I 65,41 |
| Tr.% : | | 9,2 | | 0,53 | | 24,0 | 65,4 |

*k)* $\{(C_4H_4S_3)I_2\}$ : *(méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3)iode*

F = 112°C

Analyse pour $I_2C_4H_4S_3$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 11,94 | H | 1,00 | I | 63,12 |
| Tr.% : | | 11,3 | | 1,02 | | 64,1 |

*l)* $\{(C_5H_6S_3)Br_2\}$ : *(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)brome*

F = 194°C

Analyse pour $Br_2C_5H_6S_3$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 18,64 | H | 1,87 | S | 29,86 |
| Tr.% : | | 18,6 | | 1,85 | | 29,4 |

*m)* $\{(C_5H_6S_3)I_2\}$ : *(diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3)iode*

F = 152°C

Analyse pour $I_2C_5H_6S_3$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 14,41 | H | 1,45 | S | 23,08 | I 60,91 |
| Tr.% : | | 14,4 | | 1,47 | | 23,1 | 60,9 |

n) $\{(C_9H_6S_3)Br_2\}$ : (phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)brome

F = 142°C

Analyse pour $Br_2C_9H_6S_3$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 29,2 | H | 1,63 | S | 25,98 | Br 43,18 |
| Tr.% : | | 30,8 | | 1,83 | | 26,4 | 40,7 |

o) $\{(C_9H_6S_3)I_2\}$ : (phényl-5 dithiole-1,2 thione-3)iode

F = 146°C

Analyse pour $I_2C_9H_6S_3$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 23,29 | H | 1,30 | I | 54,68 |
| Tr.% : | | 24,3 | | 1,54 | | 54,3 |

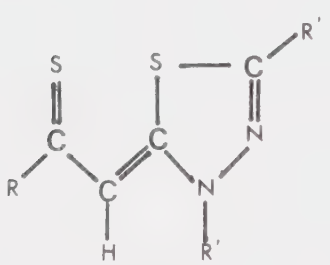
# CHAPITRE IV

## COMPLEXES MOLECULAIRES PENTACOORDINES ET TETRACOORDINES DU COBALT(II), NICKEL(II), FER(II) ET CUIVRE(I) AVEC LES (DIPHENYL-3,5 Δ4-THIADIAZOLINE-1,3,4 YLIDENE-2) *p*-METHOXYTHIOACETOPHENONE OU *p*-METHOXYACETOPHENONE.

## I N T R O D U C T I O N

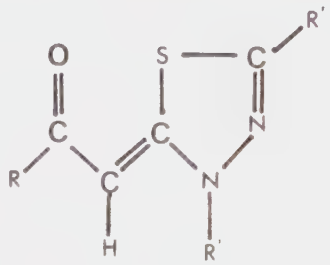
Nous avons, dans les chapitres précédents, étudié la réactivité vis-à-vis de la dithiole-1,2 thione-3 des ions des principaux éléments de la première série de transition ainsi que de quelques métaux lourds comme l'étain et le mercure. En excluant la possibilité de la coordination π par l'intermédiaire de la liaison éthylénique C=C du cyle, ce ligande organique ne présente qu'un seul type de donneur : le soufre. Dans la presque totalité des cas, chaque coordinat organique est lié au métal central par l'intermédiaire d'un seul donneur, malgré la présence de trois "soufre". Polydentate potentiel, la dithiole-1,2 thione-3 a donc presqu'exclusivement réagi comme monodentate, conduisant à la formation de complexes de symétries classiques : tétraédriques, planes ou octaédriques. Il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement des mêmes ions métalliques vis-à-vis d'une autre molécule plus complexe. Il paraissait judicieux de choisir un coordinat qui possédait dans sa molécule, en plus du soufre, d'autres agents donneurs (As,P,N,O etc...) qui pouvaient rivaliser avec celui-ci. La (diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4

ylidène-2)*p*-méthoxythioacétophénone, que nous symboliserons dans la suite par $L_S$, et la (diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2)*p*-méthoxy-acétophénone, que nous symboliserons par $L_O$, synthétisées par POIRIER et MAGUET(149) répondaient aux critères formulés ci-dessus. En effet $L_S$ et $L_O$ renferment dans leur molécule quatre donneurs potentiels : deux "soufre" et deux "azote", pour la première, un "soufre", un "oxygène" et deux "azote" pour la seconde. D'autre part, leur volume et leur stéréochimie sont tels qu'ils ne peuvent que défavoriser la formation de complexes octaédriques ou tétraédriques obtenus le plus souvent avec les ions métalliques signalés.



$L_S$

R = p-$CH_3O$-$C_6H_5$



$L_O$

R' = $C_6H_5$

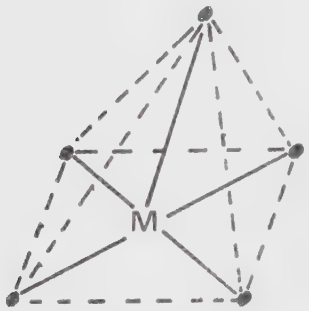
Nous avons donc fait réagir avec ces coordinats organiques quelques halogénures ou pseudo-halogénures de métaux de la première série de transition : le fer(II), le cobalt(II), le nickel(II), le cuivre(II) et le zinc(II). Nous avons pu ainsi isoler des complexes moléculaires de formule globale $\{MX_2L_2\}$ (où X est un halogène ou pseudo-halogène). Nous montrerons que dans ces composés, les ions métalliques, en particulier $Co^{2+}$,$Ni^{2+}$,$Fe^{2+}$ et $Zn^{2+}$, ne seraient ni tétracoordinés ni hexacoordinés pour la plupart, mais pentacoordinés.

La pentacoordinence du cobalt(II) et du nickel(II) a été mise en évidence pour la première fois il y a une dizaine d'années. Depuis 1962, le nombre de composés pentacoordinés n'a cessé de croître. Les ligandes utilisés se caractérisent par leur caractère multidentate, tri et tétradentate essentiellement, et par leur stéréochimie particulière : molécules flexibles et volumineuses. Les atomes donneurs de ces coordinats

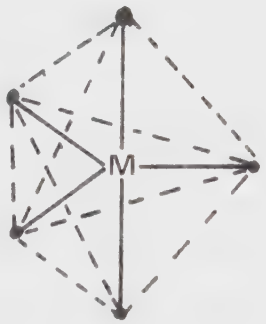
les plus fréquemment rencontrés sont le phosphore, l'arsenic, l'azote ou un panachage de ces éléments, puis l'oxygène, le soufre et le sélénium alliés à d'autres donneurs tels que le phosphore, l'arsenic ou même l'azote.

Les coordinats étant la plupart du temps tridentates ou tétradentates, les complexes signalés, jusqu'à présent, dans la littérature, répondent en général aux formules suivantes : $\{MLX^{+}\}$(150-159), $\{MLX_2\}$ (160-166) où X est un halogène ou pseudo-halogène; plus rarement, on rencontre des composés de formules : $\{ML_2X_3\}X$, $\{ML_2L'\}$ , $\{ML_2\}$ ,ou $\{MLX_2\}\{MX_4\}$ (45,167-171). Notons que DASH et RAO (172) ont proposé une pentacoordinence du cobalt(II) dans le complexe $\{Cotu_3X_2\}$ avec la thiourée, mais aucune structure cristalline n'est venue, à notre connaissance, confirmer cette stéréochimie. Les composés obtenus avec $L_S$ et $L_O$ et les métaux de transition semblent être les premiers composés pentacoordinés ayant pour type de formule $\{MX_2L_2\}$.

Pour les complexes à coordinence cinq il existe deux conformations : la pyramide à base carrée et la bipyramide trigonale qui, dans le cas idéal, ont respectivement pour symétries $C_{4v}$ et $D_{3h}$.




$C_{4V}$




$D_{3h}$

Bien que les structures (173-185) de plusieurs composés pentacoordinés soient établies, les facteurs déterminant leur stéréochimie demeurent encore mal connus. Parmi ceux-ci, la géométrie du ligande semble jouer un rôle important. Quoique les répulsions électrostatiques entre les coordinats favorisent une configuration bipyramide trigonale, l'énergie

de stabilisation du champ cristallin favorise la configuration pyramide à base carrée, et cet effet semblerait prédominer (186). De toute façon, dans la plupart des cas, les deux effets seront comparables et la structure résultante sera intermédiaire entre les deux types de configurations, à moins que d'autres facteurs (forme particulière du coordinat, etc...) ne déterminent la structure des complexes. Les grandeurs de l'éclatement du champ cristallin expliquent l'existence des deux types de structure ($C_{4v}$ et $D_{3h}$). D'après ces grandeurs la conformation pyramide à base carrée est plutôt favorisée pour le cobalt(II), alors que pour le nickel(II) la géométrie la plus stable est au contraire la bipyramide trigonale.

Dans le cas de géométries pyramide à base carrée ou bipyramide trigonale, les ions $d^6$,$d^7$,$d^8$ peuvent avoir une configuration soit à haut spin, soit à bas spin. Jusqu'à 1964 seules les conformations à bas spin avaient été mises en évidence pour ces ions métalliques. Dès 1965, SACCONI et coll. (169) d'une part et LEWIS et coll. (187) d'autre part ont rapporté l'existence de complexes du nickel(II) à haut spin avec des ligandes tels que les salicylaldimines substituées ou l'oxyde de diphénylméthylarsine, coordinats renfermant des atomes électronégatifs tels que l'oxygène ou l'azote. Mais il fallut attendre 1967 pour avoir le premier exemple de complexe soufré du nickel(II) à haut spin (160). De même le premier composé pentacoordiné, à haut spin du fer(II) a été obtenu par CIAMPOLINI en 1966 (161) avec la bis(diméthylaminoéthyl-2)méthylamine, à azote donneur. D'une manière générale on constate que les ligandes à atomes donneurs à caractère plutôt électropositif, tels que le phosphore et l'arsenic, donnent avec les éléments de transition des complexes à bas spin, et les ligandes à atomes donneurs électronégatifs, tels que l'oxygène et l'azote, forment des composés à haut spin. Dans cette classification le soufre est intermédiaire entre le phosphore et l'arsenic d'une part et l'oxygène et l'azote d'autre part, avec une prédominance certaine de caractère électropositif.

Avec $L_S$ et $L_O$, on peut dans ces conditions se demander si le soufre va prédominer et imposer la formation de complexes à bas spin ? D'autre part les molécules $L_S$ et $L_O$ potentiellement multidentates, vont-elles se comporter en monodentates, bidentates ou même tridentates ?

Et dans le cas où elles seraient au plus bidentates quels seront les atomes qui vont participer à la coordination ?

Dans ce chapitre, nous envisagerons dans une première partie les composés moléculaires du cobalt(II), du fer(II) et du zinc(II) avec les coordinats $L_S$ et $L_O$, pour lesquels, un champ de symétrie pyramide à base carrée sera proposé. Dans une deuxième partie nous traiterons le cas des complexes bipyramide-trigonaux du cobalt(II), du nickel(II) et du zinc(II). Nous n'étudierons pas dans le cadre de cette thèse les composés non pentacoordinés du cobalt et du cuivre obtenus par action de $L_S$ et $L_O$ sur le thiocyanate de cobalt(II) et les halogénures du cuivre(II) (voir partie expérimentale cependant). Les sels du cuivre(II) sont réduits par $L_S$ pour donner des produits du type $\{CuX(L_S)_2\}$ (X = Cl ou Br).

Notons que les configurations géométriques proposées dans ce chapitre sont définies d'après des observations relatives et que seule une étude structurale complète par diffraction X donnerait une certitude absolue sur les hypothèses émises.

Première partie

## COMPLEXES PENTACOORDINES $\{MX_2L_2\}$

## CONFIGURATION PYRAMIDE A BASE CARREE

Les halogénures de cobalt(II), de fer(II) et de zinc(II) réagissent avec les coordinats $L_S$ et $L_O$ dans des milieux appropriés, pour former une série de complexes $\{MX_2L_2\}$. D'après la spectroscopie dans le visible et l'infrarouge, essentiellement, nous proposerons un entourage pour le métal central dans les composés isolés et nous discuterons de l'influence des différents participants de la sphère de coordination sur la géométrie des complexes. Dans cette première partie les produits suivants seront décrits :

- Les di-halogénobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) *p*-méthoxythioacétophénone}M(II)

| | |
|---|---|
| - $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ | vert-olive |
| - $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ | brun |
| - $\{FeCl_2(L_S)_2\}$ | vert-sombre |
| - $\{FeBr_2(L_S)_2\}$ | marron |
| - $\{ZnCl_2(L_S)_2\}$ | orangé |
| - $\{ZnBr_2(L_S)_2\}$ | orangé |

- Les di-halogénobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) *p*-méthoxyacétophénone}M(II) :

| | |
|---|---|
| - $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ | vert |
| - $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ | vert |
| - $\{CoI_2(L_O)_2\}$ | vert |
| - $\{FeCl_2(L_O)_2\}$ | rouge-brique |
| - $\{ZnCl_2(L_O)_2\}$ | jaune |
| - $\{ZnBr_2(L_O)_2\}$ | jaune |
| - $\{ZnI_2(L_O)_2\}$ | ocre |

## A. RESULTATS

### 1. Mesures conductimétriques

Les complexes sont solubles dans les solvants organiques usuels; leur dissolution dans le nitrométhane ou le nitrobenzène se fait sans dissociation notable, exception faite pour les complexes du fer(II). Les conductivités molaires des produits (tableau I), mesurées dans ces solvants, permettent de conclure à leur structure moléculaire.

TABLEAU I

Conductivités molaires à température ambiante

en $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$

| Composés | nitrométhane | | nitrobenzène | |
|---|---|---|---|---|
| | $\Lambda$ | C | $\Lambda$ | C |
| $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ | 22 | $10^{-3}$M | 6 | $5.10^{-4}$M |
| $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ | 25 | " | 15 | " |
| $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ | 41 | $5.10^{-4}$M | 1 | " |
| $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ | 38 | " | 8 | " |
| $\{CoI_2(L_O)_2\}$ | 43 | " | 7 | " |
| $\{FeCl_2(L_S)_2\}$ | peu soluble | | 11 | $2.10^{-4}$M |
| $\{FeBr_2(L_S)_2\}$ | 57 | $5.10^{-4}$M | insoluble | |
| $\{FeCl_2(L_O)_2\}$ | 57 | " | insoluble | |
| $\{ZnCl_2(L_S)_2\}$ | 16 | $10^{-3}$M | 9 | $5.10^{-4}$M |
| $\{ZnBr_2(L_S)_2\}$ | 17 | " | 9 | " |
| $\{ZnCl_2(L_O)_2\}$ | 20 | " | 3 | " |
| $\{ZnBr_2(L_O)_2\}$ | 17 | " | 3 | " |
| $\{ZnI_2(L_O)_2\}$ | 21 | $5.10^{-4}$M | 4 | " |

## 2. Diagrammes de DEBYE-SCHERRER

Les distances interréticulaires d déterminées à partir des diagrammes de poudre sont indiquées dans les tableaux II et III. De la comparaison des valeurs respectives de ces distances et des intensités relatives des raies, il ressort que les composés peuvent être classés en

TABLEAU II

Distances interréticulaires (en Å) des diagrammes de DEBYE-SCHERRER des composés du groupe A

| $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ | | $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ | | $\{FeCl_2(L_O)_2\}$ | | $\{ZnCl_2(L_O)_2\}$ | | $\{ZnBr_2(L_O)_2\}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{hk\ell}$ | I | $d_{hk\ell}$ | I | $d_{hk\ell}$ | I | $d_{hk\ell}$ | I | $d_{hk\ell}$ | I |
| 11,40 | M | 11,40 | M | 11,40 | M | 11,40 | M | 11,40 | M |
| 9,96 | M | 10,09 | M | 10,09 | M | 10,09 | M | 10,09 | M |
| 8,52 | tf | 8,61 | f | 8,52 | tf | 8,52 | f | 8,61 | f |
| 7,60 | tf | 7,77 | f | 7,60 | f | 7,60 | f | 7,68 | f |
| 6,32 | tf | 6,27 | tf | 6,22 | tf | 6,27 | f | 6,32 | f |
| 5,71 | tf | 5,71 | tf | 5,67 | tf | 5,71 | tf | 5,71 | tf |
| 5,32 | M | 5,32 | Mf | 5,32 | M | 5,32 | M | 5,29 | M |
| 4,61 | M | 4,66 | M | 4,58 | M | 4,61 | M | 4,63 | M |
| 4,38 | f | | | 4,38 | f | 4,38 | f | 4,38 | f |
| 4,17 | f | | | 4,15 | f | 4,17 | f | | |
| 3,99 | M | 3,99 | M | 3,97 | M | 3,99 | M | 3,99 | Mf |
| 3,80 | f | | | 3,78 | f | 3,82 | f | | |
| | | 3,29 | f | 3,25 | f | 3,28 | f | 3,28 | f |
| | | 3,18 | f | 3,14 | f | 3,14 | f | 3,18 | f |
| | | 3,05 | f | 3,00 | f | 3,01 | f | 3,03 | f |

TABLEAU III

Diagrammes interréticulaires (en Å) des diagrammes de DEBYE-SCHERRER des composés du groupe B.

| $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ | | $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ | | $\{FeCl_2(L_S)_2\}$ | | $\{FeBr_2(L_S)_2\}$ | | $\{ZnCl_2(L_S)_2\}$ | | $\{ZnBr_2(L_S)_2\}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{hk\ell}$ | $I$ | $d_{hk\ell}$ | $I$ | $d_{hk\ell}$ | $I$ | $d_{hk\ell}$ | $I$ | $d_{hk\ell}$ | $I$ | $d_{hk\ell}$ | $I$ |
| 11,22 | M | 11,22 | M | 11,22 | M | 11,30 | M | 11,22 | M | 11,22 | M |
| 9,30 | M | 9,30 | M | 9,30 | M | 9,30 | M | 9,30 | M | 9,20 | M |
| 8,31 | f | 8,41 | Mf | 8,31 | f | 8,31 | f | 8,31 | f | 8,31 | Mf |
| 7,15 | tf | 7,29 | tf | 7,29 | tf | 7,29 | tf | 7,15 | tf | 7,22 | tf |
| 6,32 | f | 6,49 | tf | 6,32 | tf | | | 6,32 | f | 6,43 | f |
| 5,71 | F | 5,75 | F | 5,71 | MF | 5,75 | MF | 5,71 | F | 5,75 | F |
| 4,49 | f | 4,49 | f | 4,51 | f | | | 4,49 | f | 4,51 | f |
| 4,30 | f | 4,32 | f | | | | | 4,30 | f | 4,35 | f |
| 4,11 | f | 4,12 | f | 4,12 | f | | | 4,11 | f | 4,15 | f |
| 3,95 | f | 3,97 | f | 3,95 | f | | | 3,95 | f | 3,97 | f |
| 3,71 | M | 3,72 | M | 3,74 | M | 3,74 | M | 3,71 | M | 3,72 | M |
| 3,44 | f | 3,47 | f | 3,44 | tf | | | 3,44 | f | 3,49 | f |
| 3,05 | f | 3,06 | f | 3,07 | f | | | 3,05 | f | 3,06 | f |

deux groupes. Un premier groupe A comprend $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ , $\{CoBr_2(L_S)_2\}$, $\{Fe\ Cl_2(L_O)_2\}$, $\{ZnCl_2(L_O)_2\}$, $\{ZnBr_2(L_O)_2\}$ et $\{ZnI_2(L_O)_2\}$ qui semblent isotypes. De même, l'isotypie des cristaux du deuxième groupe B $\left[\{CoCl_2(L_O)_2\}, \{CoBr_2(L_O)_2\}, \{FeCl_2(L_S)_2\}, \{FeBr_2(L_S)_2\}, \{ZnCl_2(L_S)_2\}\right.$ et $\left.\{ZnBr_2(L_S)_2\}\right]$ est très probable. Le cliché de $\{CoI_2(L_O)_2\}$ est différent de ceux des produits A et B.

## 3. Susceptibilités magnétiques

Comme l'indiquent les grandeurs des moments magnétiques inscrits dans le tableau IV, les composés sont de haut spin. On note que ces valeurs pour les complexes du cobalt(II) sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues habituellement pour un composé octaédrique et supérieures à celles attendues pour des complexes tétraédriques. Compatibles avec une symétrie octaédrique de l'ion central, les moments expérimentaux le sont également avec une pentacoordinence du cobalt(II).

TABLEAU IV

Moments magnétiques à température ambiante

| Composés | μ(m.B.) | Composés | μ(m.B.) |
|---|---|---|---|
| $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ | 4,8 | $\{FeCl_2(L_O)_2\}$ | 5,1 |
| $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ | 4,7 | $\{ZnCl_2(L_S)_2\}$ | dia. |
| $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ | 5,2 | $\{ZnBr_2(L_S)_2\}$ | dia. |
| $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ | 4,8 | $\{ZnCl_2(L_O)_2\}$ | dia. |
| $\{CoI_2(L_O)_2\}$ | 4,9 | $\{ZnBr_2(L_O)_2\}$ | dia. |
| $\{FeCl_2(L_S)_2\}$ | 5,3 | $\{ZnI_2(L_O)_2\}$ | dia. |
| $\{FeBr_2(L_S)_2\}$ | 5,2 | | |

## 4. Spectres électroniques

Nous allons surtout décrire les spectres des composés à l'état solide, ceux obtenus en solution pour $\{CoX_2L_2\}$ dans le nitrobenzène, entre 12000 et 20000 $cm^{-1}$ confirment seulement le fait que les complexes étudiés semblent être de même géométrie dans ce solvant. On peut cependant souligner que les coefficients d'extinction molaire ($160 < \varepsilon < 460$ $mole^{-1}cm^2$) se situent dans un domaine intermédiaire entre ceux habituellement obtenus pour les composés octaédriques et tétraédriques (tableau V). L'apparition vers 15000 $cm^{-1}$ d'un triplet pour la solution au lieu du doublet noté pour l'état solide peut être dû à une déformation partielle du complexe dans le solvant.

TABLEAU V

Absorptions électroniques des complexes $\{CoX_2L_2\}$ dans le nitrobenzène.

| | |
|---|---|
| $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ | 14470(190) |
| $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ | 14220(460), 15480(280), 15950(280) |
| $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ | 14700(160), 16150(160), 17600(160) |
| $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ | 14300(440), 15430(240), 15970(220) |
| $\{CoI_2(L_O)_2\}$ | 13600(420), 14280(350), 14880(300), 15620(170). |

($mole^{-1}cm^2$) : les valeurs entre parenthèses sont les coefficients d'extinction molaire.

Plutôt que de décrire chacun des produits, on va étudier les spectres électroniques d'un complexe du cobalt et du fer de chaque groupe.

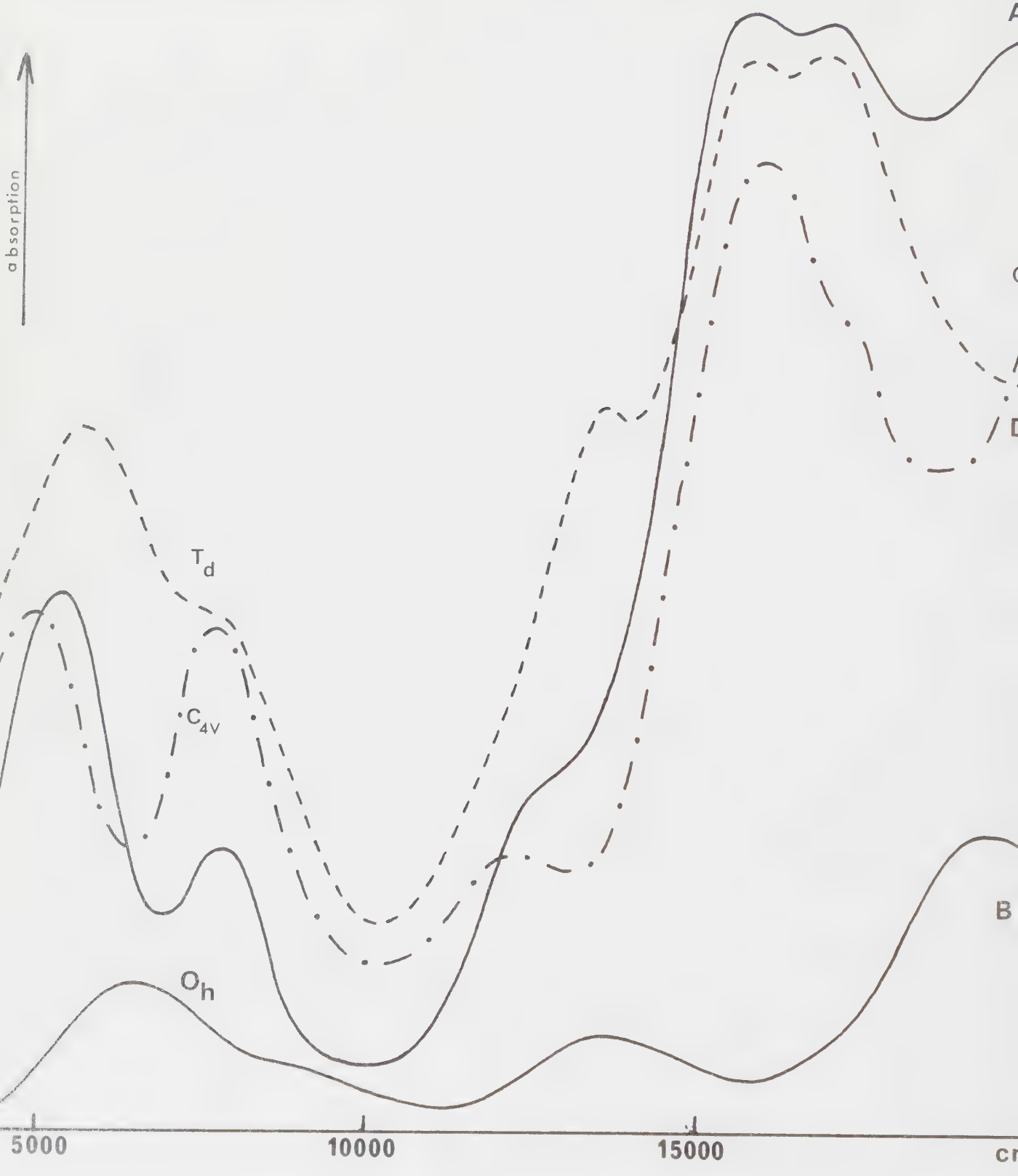



Figure 1 - Spectres électroniques de complexes de Co(II) ayant différentes symétries. Etat solide.

- A = $\{CoCl_2(L_S)_2\}$
- B = $\{Co(DMSO)_6\}^{2+}$ (62)
- C = $\{CoCl_2(paphy)\}$ (188)
- D = $\{CoCl_2(DTT)_2\}$ (68)

*4.1. Complexes du cobalt(II)*

Les spectres électroniques des cinq composés du cobalt(II) ont sensiblement la même allure. Sur la figure 1 on a représenté celui d'un produit du groupe A, sur la figure 2 ceux d'un composé du groupe B et de $\{CoI_2(L_O)_2\}$ que son cliché de poudre n'a pas permis de classer ni en A, ni en B.

L'étude du magnétisme laissait un choix entre deux entourages du cobalt(II) : six ou cinq. Le simple examen de la figure 1 permet déjà d'éliminer la première solution. En effet, tant en position qu'en intensité les spectres électroniques d'un ion octaédrique $\{Co(DMSO)_6\}^{2+}$ (62) et du complexe $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ ne présentent que peu d'analogies. Par contre, le spectre du composé étudié est assez proche de celui d'un complexe pseudo-tétraédrique. La valeur du champ a été d'ailleurs calculée pour ce complexe dans l'hypothèse d'un tel entourage, on obtient une valeur de $\Delta$ , assez faible, de 3300 $cm^{-1}$ mais qui est de l'ordre de grandeur de celles obtenues pour des composés pseudo-tétraédriques du cobalt(II) avec les dithiole-1,2 thiones-3 (68); la constante de RACAH B' = 766 $cm^{-1}$ impliquerait un recouvrement orbital important, la valeur calculée de $\beta$ = 0,79 est également élevée. Cependant la grandeur du moment magnétique de $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ exclut une telle symétrie pseudo-tétraédrique pour le composé étudié. Un spectre par réflectance proche de celui observé pour un complexe tétraédrique et un moment magnétique élevé de l'ordre de grandeur de celui d'un octaédrique, caractérisent un composé pentacoordiné (188,189). Ce raisonnement trouve une confirmation dans l'analogie certaine des spectres de $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ et du complexe pentacoordiné $\{\beta CoCl_2(paphy)\}$ (paphy = pyridine-carbaldéhyde-2 pyridyl-2' hydrazone) (188) dont la structure cristalline a été déterminée (190). De même la figure 2 montre que les spectres de $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ (groupe B) et de $\{CoI_2(L_O)_2\}$ sont comparables à celui de $\{\beta CoCl_2(paphy)\}$, ce qui suggère une identité de symétrie pour l'ion central dans ces trois composés.

Un champ de symétrie pentagonale est donc proposé pour les complexes $\{CoCl_2(L_S)_2\}$, $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ et $\{CoI_2(L_O)_2\}$ ; il s'agit maintenant de préciser le type d'entourage de l'ion central : la pyramide à base carrée ($C_{4v}$) ou la bipyramide trigonale ($D_{3h}$).

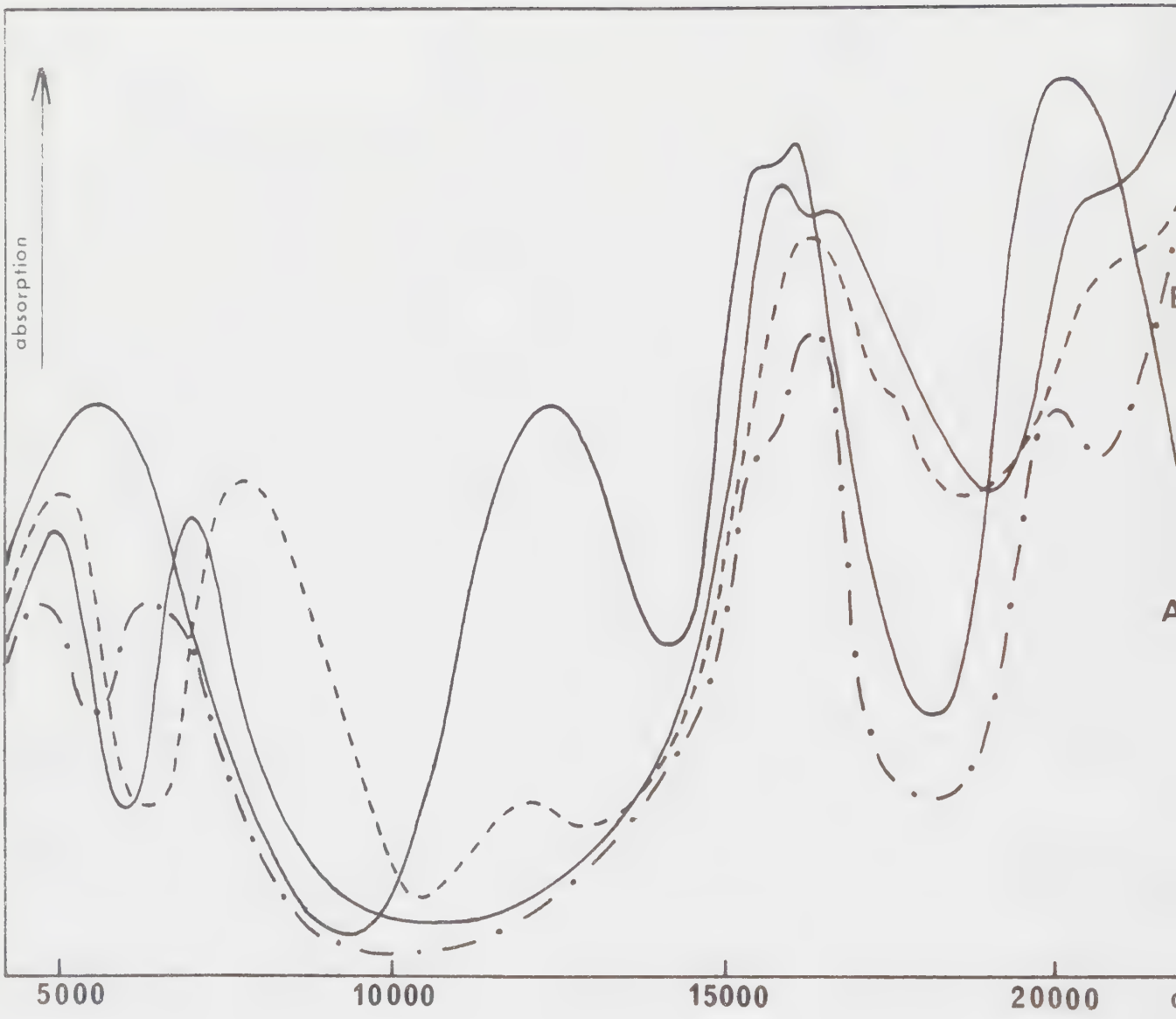



Figure 2 - Spectres électroniques de complexes pentacoordinés de Co(II) à l'état solide.

- A = $\{Co(tren\ Me)Cl\}^{+}$ (155)
- B = $\{CoBr_2(L_O)_2\}$
- C = $\{CoCl_2(paphy)\}$ (188)
- D = $\{CoI_2(L_O)_2\}$

Les spectres électroniques de ces deux types de symétrie ($C_{4v}$ et $D_{3h}$) sont essentiellement différenciés par un pic situé vers 12000 $cm^{-1}$, pic qui est beaucoup plus intense dans le cas d'un complexe bipyramide-trigonal. La comparaison des spectres de $\{Co(tren\ Me)Cl\}^+$ {(tren Me) = tris(diméthylamino-2 éthyl)amine}, de symétrie $D_{3h}$ (155,175), et de $\{\beta CoCl_2(paphy)\}$, de symétrie $C_{4v}$ (190), avec ceux des composés étudiés, suggère que dans ces derniers produits le cobalt possède un champ pyramide à base carrée.

Dans un entourage de symétrie $C_{4v}$, les termes fondamentaux $^4F$ et $^4P$ se subdivisent en donnant respectivement les états $^4A(a_1b_1b_2)$, $^4E(a_1b_1e)$, $^4B_2(b_1e^2)$, $^4E(b_1b_2e)$, $^4B_1(b_2e^2)$ et les états $^4E(a_1b_2e)$ $^4A_2(a_1e^2)$. Pour une telle symétrie six transitions autorisées par spin sont possibles. Dans le tableau VI une attribution des transitions électroniques observées est proposée. Les fréquences expérimentales sont en bon accord avec celles calculées par CIAMPOLINI et BERTINI (191) pour un ion $d^7$. Sur les spectres de certains composés on note l'existence d'une épaule en plus des bandes d'absorption attribuées aux transitions $^4A_2 \rightarrow {}^4E(F)$ et $^4A_2 \rightarrow {}^4E(P)$, ceci est probablement dû à la distorsion de la pyramide de symétrie $C_{4v}$. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par la grandeur des moments magnétiques expérimentaux; en effet, dans des complexes de symétrie proche de $C_{4v}$, possédant des atomes donneurs semblables, le moment $\mu$ est très élevé et voisin de 5,5 m.B., celui-ci diminue avec l'asymétrie de l'édifice cristallin (4,7-5,0 m.B.) (188).

### *4.2. Complexes du fer(II)*

L'isotypie des complexes, constatée au sein du groupe A d'une part et du groupe B d'autre part, permet de proposer pour le fer(II) l'entourage trouvé pour le cobalt(II). La pentacoordinence du fer(II) dans les complexes $\{FeX_2L_2\}$ nous est par ailleurs suggérée par l'étude de leurs spectres électroniques à l'état solide. En effet, dans un champ cristallin pentacoordiné le terme fondamental $^5D$ de l'ion libre se subdivise en donnant les états $^5E''$, $^5E'$ et $^5A'_1$ pour une symétrie $D_{3h}$, et $^5E$, $^5B_2$, $^5A_1$ et $^5B_1$ pour une symétrie $C_{4v}$. Dans le premier cas, deux transitions autorisées sont possibles, et dans le deuxième cas, trois transitions sont attendues; trois absorptions (tableau VI) sont pointées vers 5000 $cm^{-1}$. On remarquera les valeurs

TABLEAU VI

Transitions électroniques des complexes solides $\{MX_2L_2\}$

| Composés | Attributions (en $cm^{-1}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $^4A_2(F) \rightarrow {}^4B_2$ | $^4A_2 \rightarrow {}^4E$ | $^4A_2 \rightarrow {}^4B_1$ | $^4A_2 \rightarrow {}^4E(P)$ | $^4A_2 \rightarrow {}^4A_2(P)$ |
| | 4800* | 7100* | 13100* | 17000* | 22100* |
| $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ | 5420(mF) | 6680(m) | 13680(mf) | 14790(mF)<br>16200(F) | 20000(F) |
| $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ | 5300(mF) | 6200(m) | | 14450(ép)<br>15220(F) | 19200(F) |
| $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ | 5090(m) | 6250(m)<br>7080(ép) | | 15310(ép)<br>17120(F) | 20500(F) |
| $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ | 4910(m) | 6090(m)<br>6780(ép) | | 15240(ép)<br>16350(F) | 20200(F) |
| $\{CoI_2(L_O)_2\}$ | 4720(m) | 6110(m) | | 14700(F)<br>15850(ép) | 20200(F) |
| | $^5E \longrightarrow {}^5B_2, {}^5A_1, {}^5B_1$ | | | Transfert de charge | |
| $\{FeCl_2(L_S)_2\}$ | 4520(ép), 4840(ép), 5150(m) | | | 16260(F) | |
| $\{FeBr_2(L_S)_2\}$ | 4180(ép), 4450(m), 5950(ép) | | | 16120(F) | |
| $\{FeCl_2(L_O)_2\}$ | 5200(ép), 5800(m) | | | 20000(F) | |

* Fréquences calculées par CIAMPOLINI pour un $d^7$ de symétrie $C_{4v}$ (191).

anormalement faibles de ces transitions, celles-ci sont habituellement notées vers 7000 $cm^{-1}$ ; un tel résultat serait dû d'une part à la déformation de la pyramide à base carrée, d'autre part à un facteur électronique lié à la nature des liaisons Fe-L.

Dans les complexes pentacoordinés du fer(II) de haut spin, le moment magnétique est assez proche de celui obtenu pour les composés tétraédriques; les valeurs expérimentales de $\mu$ , indiquées dans le tableau VI, ne sont donc pas en contradiction avec l'entourage déterminé par les spectres électroniques et l'analyse des spectres de diffraction X.

### *4.3. Complexes du zinc(II)*

Un entourage pyramide à base carrée est également proposé pour les composés $\{ZnX_2L_2\}$ , étudiés dans ce paragraphe, et ceci sur la base de l'analogie de leurs diagrammes de poudre et de ceux des complexes correspondants du cobalt(II).

## 5. Spectres infrarouges

### *5.1. Domaine spectral 600-200 $cm^{-1}$*

Dans ce domaine sont attendues les absorptions caractéristiques des vibrations métal-coordinats qui doivent apporter les renseignements les plus intéressants sur la symétrie de l'ion central.

Avec des ligandes $L_S$ et $L_O$, potentiellement multidentates, l'existence de liaisons métal-soufre, métal-azote, métal-oxygène, peut être envisagée. Les bandes de vibration, caractéristiques de ces trois types de liaisons, apparaissent dans des domaines spectraux différents. Dans le cas de cétones, les pics dus aux vibrations $\nu$M-O {M = Co(II), Fe(II), Zn(II)} sont généralement situés entre 400 et 500 $cm^{-1}$ (192). La position de la bande typique d'une vibration $\nu$M-N est certes fonction de l'ion central, cependant lorsque l'azote fait partie d'un cycle, elle se trouve habituellement en-dessous de 300 $cm^{-1}$ ; en particulier, avec le cobalt(II) et le zinc(II) une telle bande apparaît entre 300 et 150 $cm^{-1}$ pour des composés octaédriques et tétraédriques (57). Quant à l'absorption due à la vibration

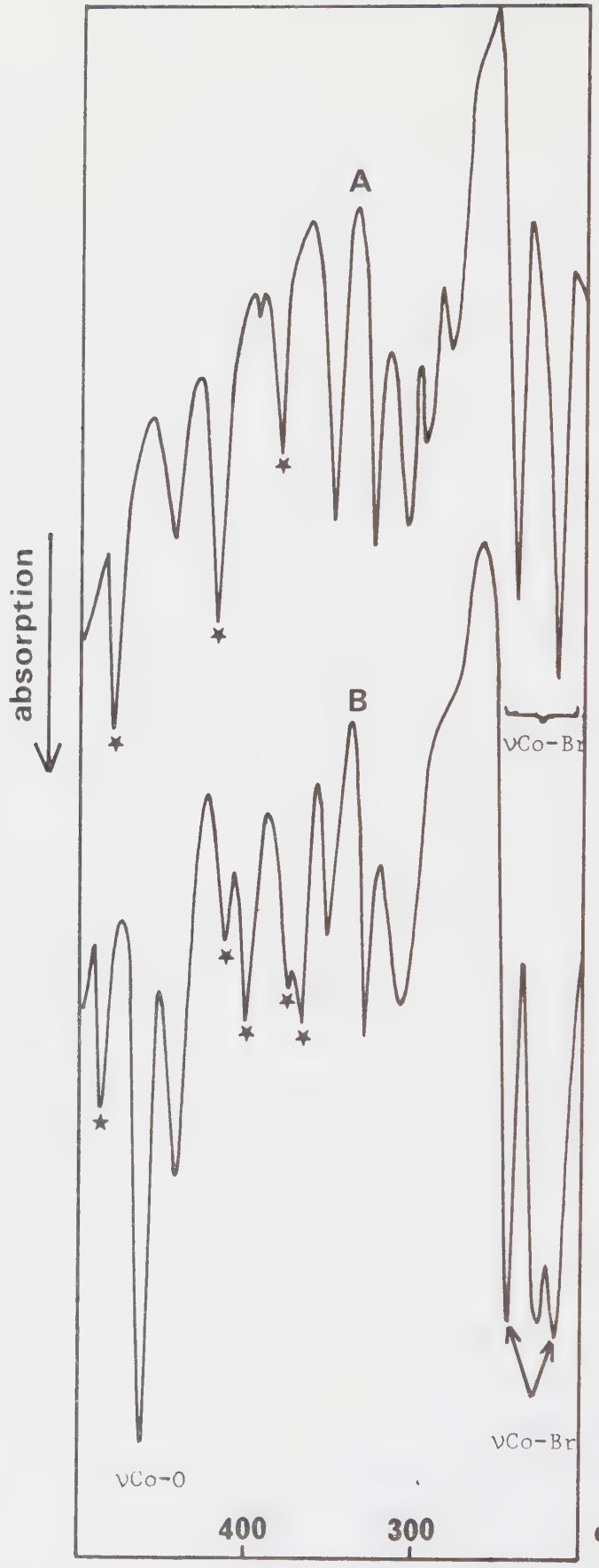



Figure 3 - Spectre dans le lointain infrarouge:

- A = $\{CoBr_2(L_S)_2\}$
- B = $\{CoBr_2(L_O)_2\}$

* Absorption due au coordinat.

$\nu$M-S, son domaine d'existence est plus étendu, lorsque le soufre fait partie d'un dithiole, d'une thione, d'un dithio-oxalate..., elle apparaît entre 270 et 420 $cm^{-1}$.

On fera remarquer d'autre part qu'entre 500 et 200 $cm^{-1}$ les spectres des coordinats organiques $L_S$ et $L_O$ ne présentent qu'un nombre peu élevé d'absorptions (d'intensités très faibles). Les nombreuses bandes notées sur les spectres des complexes sont donc essentiellement dues à la coordination de ces ligandes avec le métal. Vu la complexité des spectres dans la région envisagée, les attributions de certains pics sont douteuses. Cependant, l'identité de nombre d'entre eux ne fait pas de doute, et est déterminée à partir de données de la littérature et de comparaisons des spectres des complexes. Les différentes attributions sont rassemblées dans les tableaux VII.

L'identification des absorptions dues aux vibrations métal-halogène est faite en comparant entre eux les spectres des halogéno-complexes pour un coordinat donné. Les bandes assignées aux vibrations $\nu$M-X sont situées à des fréquences inférieures de 15 à 40 $cm^{-1}$ à celles notées pour les mêmes absorptions dans des composés pseudo-tétraédriques; par contre ces fréquences sont supérieures à celles habituellement obtenues pour des complexes pseudo-octaédriques (voir tableau VIII). Un tel résultat est tout à fait compatible avec l'existence d'un entourage cinq du métal central (193).

Sur les spectres des composés $\{MX_2(L_O)_2\}$ apparaissent vers 450 $cm^{-1}$ deux bandes d'intensités notables (voir fig. 3 et 4); celle située au-dessus de 450 $cm^{-1}$ est la plus intense et elle est absente sur ceux des complexes $\{MX_2(L_S)_2\}$. Celle qui est notée au-dessous de 450 $cm^{-1}$ possède une intensité très supérieure à l'absorption remarquée, vers cette fréquence, sur les spectres des composés $\{MX_2(L_S)_2\}$. On peut ainsi attribuer avec certitude au moins l'un de ces deux pics, le plus intense, à une vibration $\nu$M-O. Dans tous les composés $\{MX_2(L_O)_2\}$ la liaison du coordinat au métal se fait donc par l'oxygène; il semble qu'elle se fasse également par le soufre du cycle. En effet, les spectres de tous les complexes $\{MX_2L_2\}$ présentent à des fréquences sensiblement fixes, 350 et 325 $cm^{-1}$, deux absorptions d'intensités moyennes. Les ligandes $L_O$ et $L_S$ ne possèdent qu'un ou deux pics, faibles, dans cette région spectrale, aussi il est peu probable qu'elles appartiennent à

TABLEAU VII

Attributions proposées dans l'infrarouge 600-200 $cm^{-1}$

| Attributions | $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ | $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ | $\{ZnCl_2(L_O)_2\}$ | $\{ZnBr_2(L_O)_2\}$ | $\{ZnI_2(L_O)_2\}$ | $\{FeCl_2(L_O)_2\}$ | $L_O$ | $L_S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$M-N* | 206 (m) | | 205 (F) | | | | | |
| $\nu$M-X | | 216 (F)<br>243 (F) | | 203* (F)<br>232 (m) | 200* (mF) | | | |
| $\nu$M-S | 282 (ép)<br>293 (ép) | 280 (m)<br>293 (mF) | | | | | | |
| Coordinat | | | | | | | 289 (tf)<br>315 (tf) | 290 (tf)<br>320 (tf) |
| " | | | | | | | | |
| $\nu$M-X | 302 (F)<br>327 (m) | | 298 (m)<br>311 (m) | | | 291 (F)<br>324 (mF) | | |
| $\nu$M-S* | 350 (m)<br>ou<br>321 (m) | 350 (m)<br>ou<br>324 (m) | 348 (f)<br>ou<br>322 (m) | 349 (mf)<br>ou<br>322 (mf) | 349 (f)<br>ou<br>322 (m) | 347 (mf | | |
| Coordinat | 382 (f)<br>393 (ép) | 382 (f)<br>393 (tf) | 368 (mf)<br>372 (f) | 368 (mf) | 371 (m) | 368 (mf)<br>381 (mf) | 366 (mF)<br>374 (ép) | 348 (f)<br>360 (tf) |
| " | | | 398 (f) | 398 (mf) | | | 401 (mf) | |
| " | 421 (mf) | 420 (mf) | 416 (f) | 411 (f) | 408 (mf) | 415 (mf) | 420 (mf) | 420 (mf) |
| $\nu$M-O | | | 438* (f)<br>456 (m) | 438* (mf)<br>457 (F) | 434* (mf)<br>459 (m) | 438* (mf)<br>457 (m) | | |
| $\delta$ cyle+$\nu$M-S ou | 575 (mf) | 575 (mf) | 533 (mf) | 531 (mf) | 504 (mf) | 531 (mf) | | |
| $\nu$M-O | | | | | | | | |
| Autres bandes | 321 X (m)<br>446 (tf) | 307 † (m)<br>324 X (m)<br>445 (mf) | 322 X (m) | 299 § (m)<br>309 § (m)<br>322 X (mf) | 295 § (f)<br>322 X (m) | 308 § (m)<br>324 X (mF) | | |

TABLEAU VII (suite)

| Attributions | $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ | $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ | $\{CoI_2(L_O)_2\}$ | $\{ZnCl_2(L_S)_2\}$ | $\{ZnBr_2(L_S)_2\}$ | $\{FeCl_2(L_S)_2\}$ | $\{FeBr_2(L_S)_2\}$ | $L_O$ | $L_S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu M-N$ * | 216 (F) | 225 (F) | 210 (ép) | 203 (m) | | 206 (mf) | | | |
| $\nu M-X$ | | 216 (F)<br>243 (F) | 206 (F) | | 200* (m)<br>218 (m) | | 210 (F)<br>248 (F) | | |
| Coordinat | | | | | | | | 289 (tf)<br>315 (tf) | 290 (tf)<br>320 (tf) |
| $\nu M-S$ | | | | 275 (ép) | 274 (m)<br>295 (m) | 278 (m)<br>289 (ép) | 276 (m)<br>294 (mF) | | |
| $\nu M-Cl$ | 300 (F) ou<br>325 (mF) | | | 285 (F)<br>294 (F) | | 296 (F)<br>328 (F) | | | |
| $\nu M-S$ * | 352 (mf) ou<br>329 (mF) | 351 (mf) ou<br>328 (mf) | 350 (m) ou<br>328 (m) | 350 (m) ou<br>326 (mf) | 349 (m) ou<br>322 (m) | 348 (mF) | 349 (m) ou<br>324 (m) | | |
| Coordinat | 368 (mf)<br>376 (mf) | 368 (mf)<br>375 (ép) | 371 (m)<br>376 (ép) | 381 (tf)<br>395 (tf) | 380 (f)<br>393 (tf) | 381 (mf)<br>393 (tf) | 381 (f)<br>395 (tf) | 366 (mF)<br>374 (ép) | 348 (f)<br>360 (tf) |
| " | 402 (mf)<br>417 (f) | 400 (mf)<br>414 (f) | 400 (mf)<br>411 (f) | 420 (f) | 420 (mf) | 419 (mf) | 420 (mf) | 401 (mf)<br>420 (mf) | 420 (mf) |
| $\nu M-O$ | 442* (m)<br>461 (F) | 443* (m)<br>463 (F) | 442* (mF)<br>462 (F) | | | | | | |
| $\delta$ cycle+$\nu M-S$ ou $\nu M-O$ | 531 (f) | 532 (mf) | 531 (mf) | 576 (mf) | 572 (mf) | 573 (m) | 572 (f) | | |
| Autres bandes | 318 § (m)<br>329 χ (mF) | 305 § (m)<br>328 χ (mf) | 303 § (m)<br>328 χ (m) | 318 † (ép)<br>326 χ (mf)<br>447 (f) | 318 † (ép)<br>322 χ (m)<br>446 (f) | 446 (f) | 316 † (ép)<br>324 χ (m)<br>446 (f) | | |

* : voir texte - attribution incertaine.
χ : bande pouvant être attribuée à $\nu M-S$ ou à $\delta$ S-M-Y (où Y = S ou O)
§ : bande pouvant être attribuée à $\delta O-M-S$ ou coordinat
† : bande pouvant être attribuée à $\nu M-S$ ou coordinat

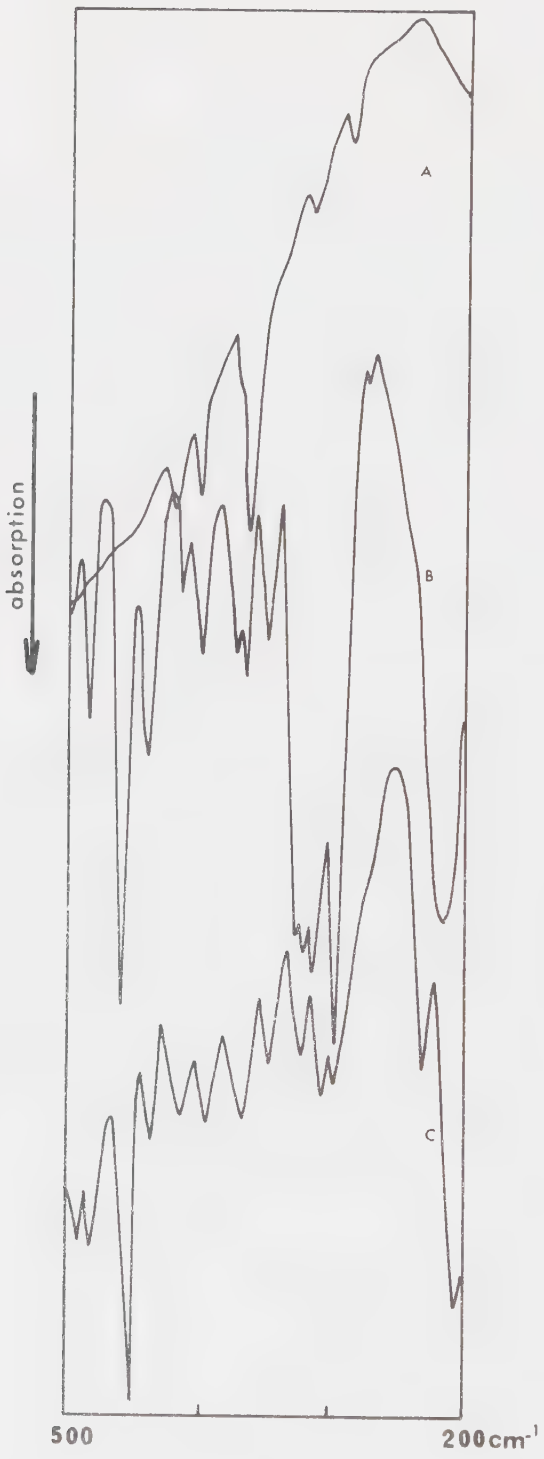



Figure 4 - Comparaison des spectres infrarouges :

- A = $L_O$
- B = $\{CoCl_2(L_O)_2\}$
- C = $\{ZnBr_2(L_O)_2\}$

TABLEAU VIII

Variations des fréquences de vibration métal-halogène avec la symétrie du champ de l'ion central ($cm^{-1}$)

| Composés | | νM-Cl | νM-Br |
|---|---|---|---|
| *Pentacoordinés* | {βCoCl$_2$(paphy)}(a) | 301(F), 266(F) | |
| | {CoBr$_2$(paphy)} (a) | | 264(F), 205(F) |
| | {CoCl$_2$(L$_O$)$_2$} | 325(mF),300(F) | |
| | {CoBr$_2$(L$_O$)$_2$} | | 243(F), 216(F) |
| | {ZnCl$_2$(paphy)} (a) | 310(F), 278(F) | |
| | {ZnBr$_2$(paphy)} (a) | | 235(F), 216(F) |
| | {ZnCl$_2$(L$_S$)$_2$} | 294(F), 285(F) | |
| | {ZnBr$_2$(L$_O$)$_2$} | | 232(mF),203(F) |
| | {FeCl$_2$(L$_S$)$_2$} | 328(F), 296(F) | |
| | {FeBr$_2$(L$_S$)$_2$} | | 248(F), 210(F) |
| *p-tétraédriques* | {CoCl$_2$(py)$_2$} (a) | 349(F), 306(F) | |
| | {CoBr$_2$(py)$_2$} (a) | | 278(F), 258(F) |
| | {CoCl$_2$(C$_9$H$_6$S$_3$)$_2$}(b) | 337(F) | |
| | {CoBr$_2$(C$_9$H$_6$S$_3$)$_2$}(b) | | 260(F), 222(M) |
| | {ZnCl$_2$(py)$_2$} (a) | 331(F), 295(F) | |
| | {ZnBr$_2$(py)$_2$} (a) | | 256(F), 220(F) |
| | {FeCl$_2$(C$_9$H$_6$S$_3$)$_2$}(c) | 348(TF) | |
| | {FeBr$_2$(C$_9$H$_6$S$_3$)$_2$}(c) | | 268(F), 220(M) |
| *p-octaédrique* | {αCoCl$_2$(paphy)$_2$}(a) | 208(F), 162(F) | |

(a) référence (193) (b) référence (68) (c) référence (194)

p : pseudo

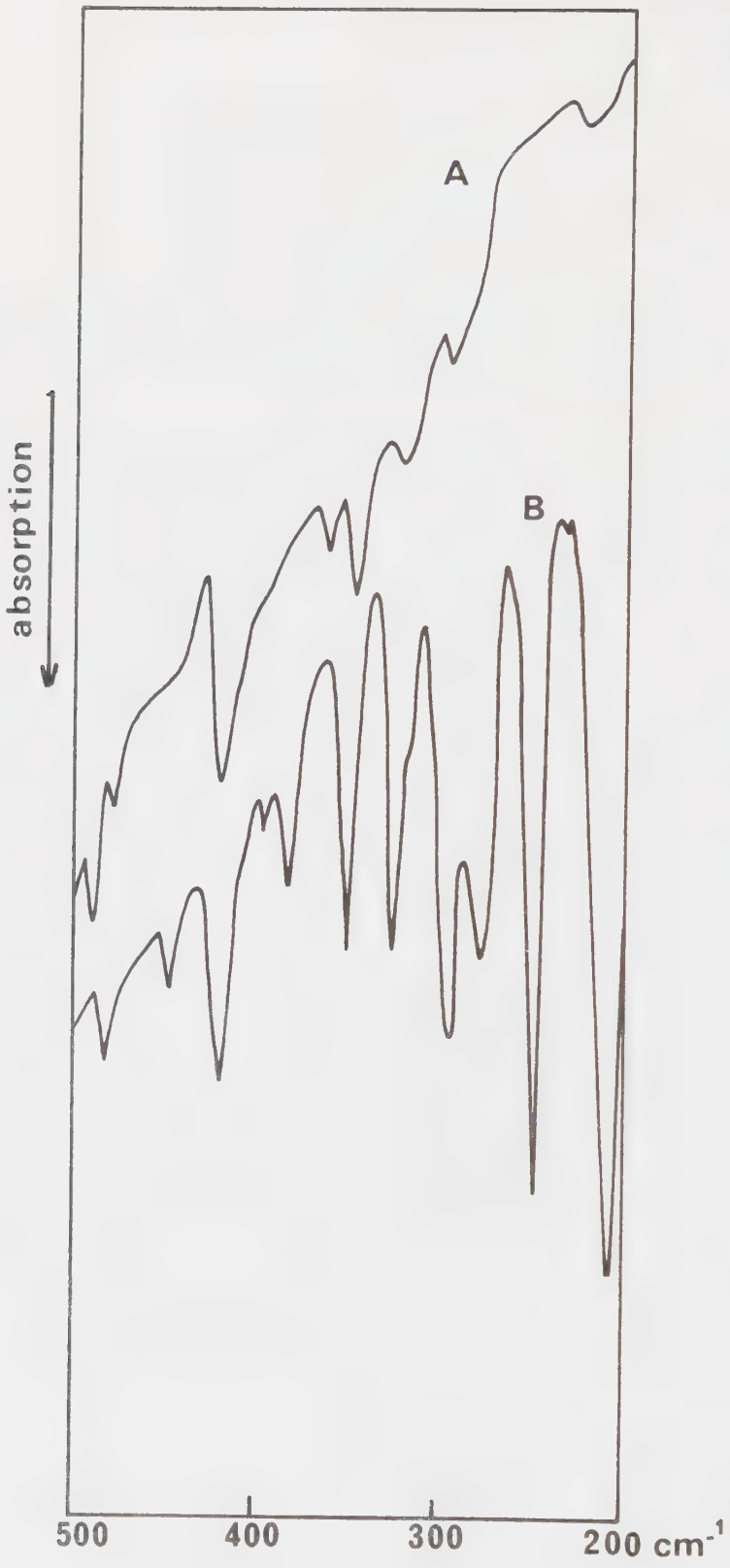



Figure 5 - Comparaison des spectres infrarouges de $L_S$ (A) et d'un de ses complexes $\{FeBr_2(L_S)_2\}$ (B).

ces molécules, elles seraient donc dues à leur coordination avec l'atome central. Par ailleurs, ces pics existant à la fois sur les spectres de $\{MX_2(L_S)_2\}$ et $\{MX_2(L_O)_2\}$, ils font intervenir probablement un donneur commun à $L_S$ et $L_O$ qui, compte-tenu du domaine d'absorption, doit être le soufre du cycle. Dans tous les complexes $\{MX_2(L_O)_2\}$, le coordinat $L_O$ serait alors lié au métal à la fois par l'oxygène et le soufre du cycle, se comportant ainsi comme bidentate.

De même,au sujet des composés $\{MX_2(L_S)_2\}$on peut se poser la question suivante : $L_S$ est-il bidentate et lié au métal à la fois par le soufre de la fonction thione et le soufre du cycle ? On a déjà partiellement répondu à cette question, ci-dessus, en suggérant l'attribution des bandes notées vers 350 et 325 $cm^{-1}$ à des vibrations caractérisant la liaison métal-soufre du cycle. Par ailleurs, entre 350 et 250 $cm^{-1}$, l'existence d'un ou deux pics vers 275 et 290 $cm^{-1}$ sur les spectres des composés $\{MX_2(L_S)_2\}$ les différencie de ceux des complexes $\{MX_2(L_O)_2\}$; on peut attribuer ces bandes à des vibrations $\nu$M-S, le donneur soufré appartenant à la fonction thione. $L_S$, comme $L_O$, semble donc être au moins bidentate.

Les molécules $L_S$ et $L_O$ possèdent un troisième donneur potentiel: l'azote. Si une liaison métal-azote est révélée par l'examen des spectres infrarouges, ceci impliquera pour le composé concerné que les deux coordinats L seront liés différemment au métal. Les complexes $\{CoCl_2(L_O)_2\}$, $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ et $\{CoI_2(L_O)_2\}$ présentent un pic, très net, caractéristique entre 200 et 230 $cm^{-1}$, attribuable à une vibration $\nu$M-N (voir fig.3 et 4). Afin de vérifier si une telle vibration n'apparaissait pas pour les autres composés à des fréquences légèrement inférieures, nous avons enregistré les spectres de $\{CoCl_2(L_S)_2\}$, $\{ZnCl_2(L_S)_2\}$ et $\{ZnCl_2(L_O)_2\}$ à l'aide d'un appareil infrarouge dont les performances permettaient de descendre en fréquence jusqu'à 80 $cm^{-1}$. Et effectivement vers 200 $cm^{-1}$ tous ces produits présentent sur leurs spectres une bande d'intensité notable, qui peut être due à une vibration $\nu$M-N. Il est donc possible d'envisager l'existence d'une liaison métal-azote. Dans le tableau VII, trois bandes sont notées par une étoile vers 200 $cm^{-1}$, leur attribution est très incertaine, elles peuvent être dues pour $\{ZnBr_2L_2\}$, soit à une vibration symétrique $\nu$Zn-Br, soit à une vibration $\nu$Zn-N, et dans

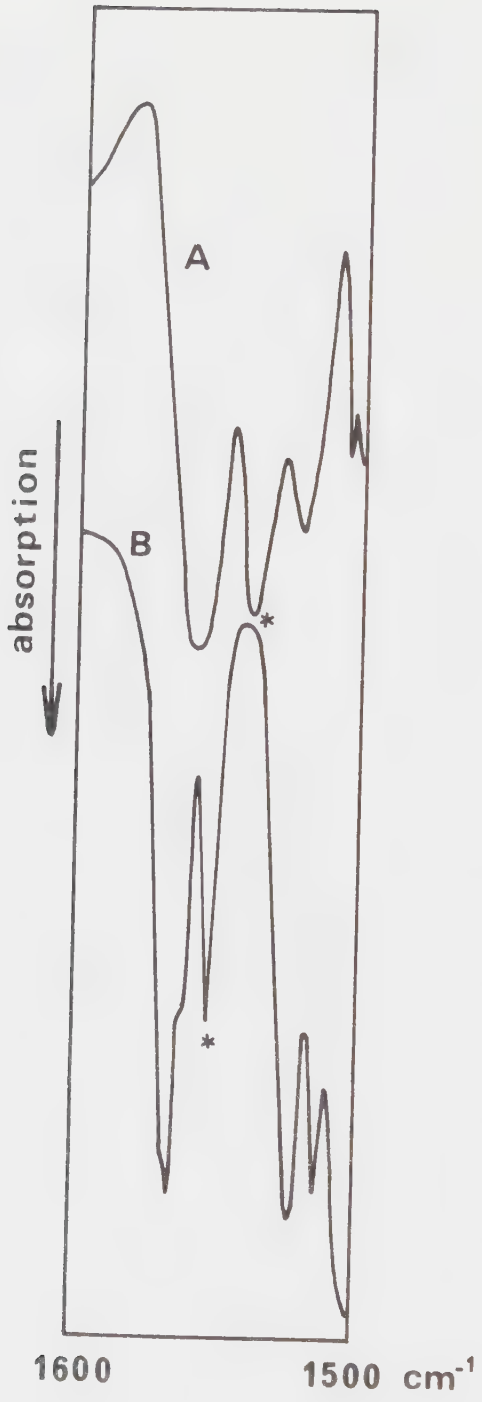



Figure 6 - Vibration du carbonyle dans
- A = $L_O$
- B = $\{CoBr_2(L_O)_2\}$

* bande $\nu C{=}O$

le cas de $\{ZnI_2(L_O)_2\}$, soit à une vibration antisymétrique νZn-I soit νZn-N.

Dans le domaine spectral 270-350 $cm^{-1}$ où sont attendues les vibrations νM-S, il apparaît un nombre élevé de pics, très supérieur à celui normalement attendu pour cette vibration, même si on tient compte de l'appartenance possible de certains d'entre eux aux coordinats $L_S$ ou $L_O$. Aussi on peut penser que certaines de ces bandes peuvent être attribuables à des vibrations de déformation faisant intervenir le soufre du cycle, et l'oxygène du carbonyle ou le soufre et la thione (voir tableau VII).

Entre 500 et 600 $cm^{-1}$, on observe pour les différents composés l'apparition d'un pic d'intensité moyenne qui s'apparente à celui mis en évidence, vers ces fréquences, dans des complexes métalliques avec des dithio-ester-β-cétoniques (195), et attribué à une combinaison de la vibration de déformation du cycle avec la vibration métal-soufre, ou métal-oxygène dans le cas où $L = L_O$.

L'examen des spectres infrarouges entre 600 et 200 $cm^{-1}$ montre donc que, lorsque le coordinat utilisé est $L_O$, celui-ci serait lié au métal par l'oxygène du carbonyle, bande de vibration νM-O vers 450 $cm^{-1}$, par l'azote, bande de vibration νM-N vers 215 $cm^{-1}$, et par le soufre, bande de vibration νM-S vers 320 $cm^{-1}$. La localisation de cette dernière vibration est plus délicate, cependant son existence est très probable car le nombre de bandes observées entre 270 et 350 $cm^{-1}$ est très supérieur à celui des bandes possibles du coordinat dans cette région (fig.4). De même, si le ligande utilisé est $L_S$ la coordination au métal semble se faire par un azote et deux"soufre" (fig.5). On fera enfin remarquer que nombre des vibrations mentionnées dans cette partie ne sont, sans doute, pas pures.

### 5.2. *Déplacement de la bande de vibration νC=O du coordinat dans les complexes*

La vibration νC=O du carbonyle est attribuée par LOZAC'H et coll. (196) dans les α-(dithiole-1,2 ylidène-3)cétones et par MAGUET (197) dans la (diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2)*p*-méthoxyacétophénone à la bande située vers 1550 $cm^{-1}$. Dans les complexes formés, cette absorption du coordinat organique est déplacée vers les hautes fréquences de 20 $cm^{-1}$ environ (voir fig.6 et tableau IX). Un tel déplacement vers

les grands nombres d'onde peut surprendre, mais il a déjà été constaté dans le cas de la coordination du soufre d'une fonction thione dans les dithiole-1,2 thiones-3 avec les ions métalliques de la première série de transition (chapitres I,II,III). Quant à la vibration $\nu C=S$ elle n'a pu être précisée dans la molécule $L_S$.

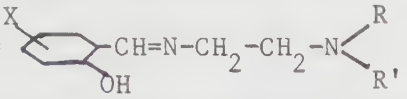
TABLEAU IX

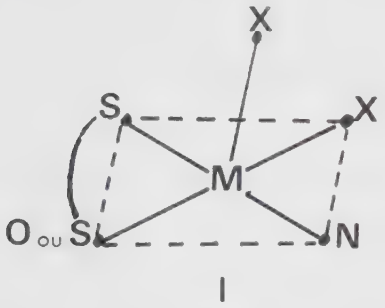
Attribution de la vibration du carbonyle dans $L_O$ et les complexes $\{MX_2(L_O)_2\}$

| | |
|---|---|
| $L_O$ | 1558 (mF) |
| $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ | 1580 (mF) |
| $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ | 1579 (mF) |
| $\{CoI_2(L_O)_2\}$ | 1580 (mF) |
| $\{FeCl_2(L_O)_2\}$ | 1580 (m) |

## B. DISCUSSION

L'étude des spectres électroniques et infrarouges et les mesures des susceptibilités magnétiques donnent des indications sur la géométrie des complexes isolés, cependant aucune donnée définitive n'est obtenue à partir de ces méthodes pour la détermination de leur structure. D'une part les composés possèdent la configuration pyramide à base carrée à haut spin, et d'autre part ils répondent à la formule globale $\{MX_2L_2\}$ avec un caractère moléculaire qui a été mis en évidence par conductimétrie. Cette dernière donnée est en contradiction avec une conformation du type $\{MX_2X\}^+X^-$ avec deux coordinats organiques bidentates, l'halogénure occupant l'un quelconque des cinq sommets de la pyramide. On est alors contraint de considérer un système où l'un des ligandes se comporte en bidentate et

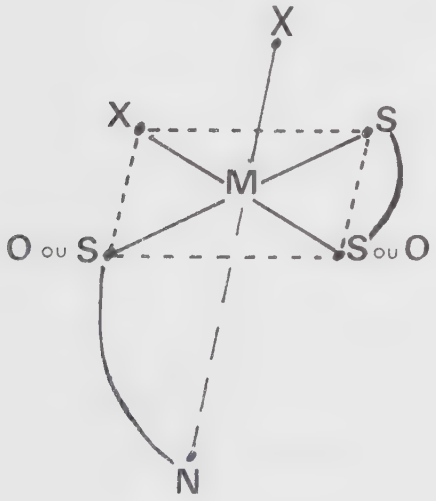
le second en monodentate, système voisin de celui imaginé par SACCONI (170) pour le complexe pyramide à base carrée $\{Co(X\text{-}SALen\text{-}NRR')_2\}$(où X-SALen-NRR' =  ). Dans ce modèle l'un des coordinats est tridentate et le deuxième bidentate; une telle structure a été par la suite confirmée par les rayons X (198). Rappelons par ailleurs que l'examen des spectres infrarouges lointains suggèrent, dans le cas de $\{MX_2(L_S)_2\}$, une coordination de $L_S$ par le soufre et l'azote, et dans le cas de $\{MX_2(L_O)_2\}$ une coordination à la fois par l'oxygène, le soufre et l'azote. D'après ces données, parmi les structures possibles, la suivante semble probable :




ou l'un de ses isomères

I

Un dimère, ou même un polymère de I, avec $L_S$ ou $L_O$ en pont n'est cependant pas à exclure; malheureusement, par suite de la trop faible solubilité ou de l'instabilité des complexes dans les solvants habituellement utilisés pour les mesures cryoscopiques, nous n'avons pas été à même de vérifier cette possibilité par la détermination des masses molaires. Un deuxième modèle II faisant intervenir une sixième liaison longue M-N pourrait être également envisagée.




ou l'un de ses isomères

II

Ces deux conformations I et II sont-elles également probables ? Pour répondre à cette question il serait assez logique que nous discutions des critères qui favorisent la multiplicité de spin dans les complexes pentacoordinés, en particulier dans la pyramide à base carrée pour un élément $d^7$, et voir si ces facteurs sont également favorables pour les deux types de configurations.

Comme nous l'avons déjà souligné il a été montré expérimentalement qu'avec des atomes donneurs "mous" tels que le carbone, le phosphore et l'arsenic, des complexes de bas spin sont obtenus, tandis que des atomes donneurs "durs" tels que l'oxygène et l'azote, favorisent la configuration de haut spin. Les atomes de soufre et de sélénium, ainsi que les halogénures existent à la fois dans les composés de haut spin et de bas pin. Par ailleurs, les complexes pentacoordinés sont préférentiellement obtenus avec des polydentates, en particulier des tri- et tétradentates. Quels sont les critères qui permettent de prévoir l'état de spin dans ces composés pentacoordinés ? La valeur de $\Delta$ du champ cristallin n'est pas un paramètre suffisant, elle ne permet pas d'expliquer, entre autres, le comportement des halogénures. Ceci n'est pas inattendu, puisque le champ cristallin ne tient compte ni du caractère covalent des liaisons, ni de la possibilité de formation de liaison $\pi$ . Par contre, selon SACCONI (199), l'échelle des électronégativités peut être prise en considération. Cet auteur constate en effet que, pour le cobalt(II), les composés de haut spin sont obtenus pour une somme des électronégativités $\Sigma_\chi > 12,7$, et ceux de bas spin pour $\Sigma_\chi < 12,7$ (tableau X). Autrement dit plus l'électronégativité est faible, plus les électrons auront tendance à s'apparier, et au contraire plus l'électronégativité sera importante, plus la probabilité d'obtention de complexes de haut spin sera grande (voir tableau X). Un tel phénomène a été traduit par les courbes de la figure 7 qui représente la stabilité $S_\chi$ des complexes en fonction de l'électronégativité. Le paramètre $S_\chi$ est défini, pour les complexes de haut spin, comme le rapport de l'électronégativité d'un donneur donné par celle de $NNPI_2$ choisie comme référence par suite de la stabilité minimum de ce donneur dans l'échelle de SACCONI (tableau X). Pour les complexes de bas spin, la stabilité est définie par rapport au donneur $PPPI_2$ telle que $S_\chi = \dfrac{\Sigma_\chi}{\Sigma_{\chi(PPPI_2)}}$

TABLEAU X

Electronégativités de différents donneurs

dans des complexes pentacoordinés du cobalt(II) selon SACCONI(199)

| Donneurs | $\Sigma_X$ | Etat de spin | Réf. |
|---|---|---|---|
| N O N $Cl_2$ | 15,30 | H | (166) |
| N O N $Br_2$ | 15,12 | H | (166) |
| N N N $Cl_2$ | 14,87 | H | (161,188,200-204) |
| N N N $Br_2$ | 14,69 | H | (161,188,200-204) |
| N S N $Cl_2$ | 14,24 | H | (160,205) |
| N S N $Br_2$ | 14,06 | H | (160,205) |
| N N P $Cl_2$ | 13,86 | H | |
| N N P $Br_2$ | 13,68 | H | (206) |
| N N N $I_2$ | 13,63 | H | (161,188,200-204) |
| P N P $Cl_2$ | 12,85 | H | (207) |
| P N P $Br_2$ | 12,67 | H + B | (207,208) |
| N N P $I_2$ | 12,62 | H | (206) |
| P P P $Br_2$ | 11,66 | B | (209,210) |
| P N P $I_2$ | 11,61 | B | (207,208) |
| P S P $I_2$ | 10,98 | B | (208,211) |
| P P P $I_2$ | 10,60 | B | (209,184,212) |

H : haut spin

B : bas spin

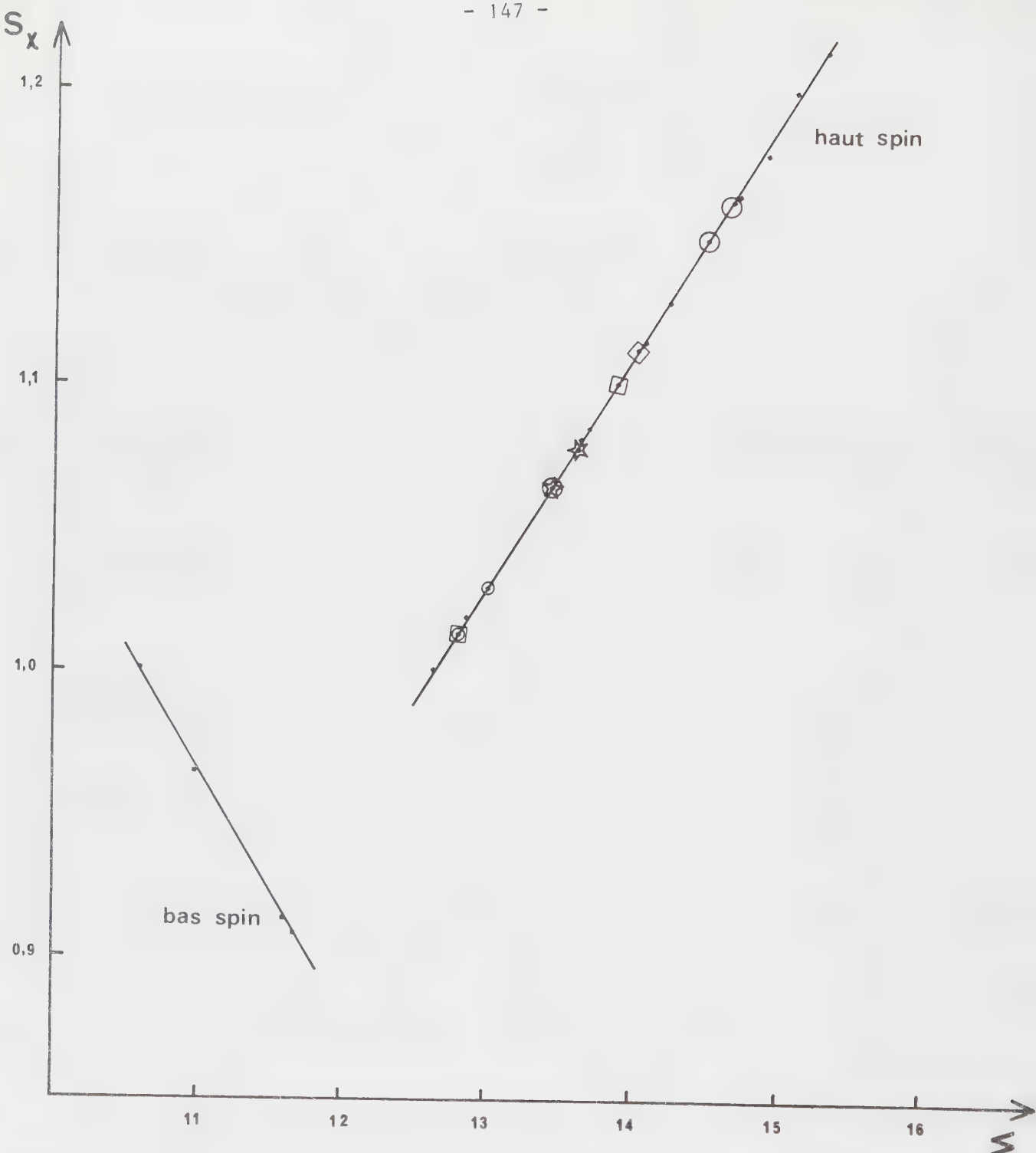



Figure 7 - Variation de la stabilité des complexes pentacoordinés de haut ou de bas spin avec l'électronégativité des donneurs.

| | | |
|---|---|---|
| ☆ | conformation I | Donneur $SSNX_2$ |
| ○ | conformation II | Donneur $SSSX_2$ |
| ◯ | conformation I | Donneur $OSNX_2$ |
| □ | conformation II | Donneur $OSSX_2$ |

Par ailleurs, il est d'usage de classer les atomes donneurs dans une série néphélauxétique; or, l'ordre de cette série est aussi celui de l'électronégativité décroissante. C'est la polarisabilité qui détermine essentiellement la réactivité d'un agent nucléophile. La constante de réactivité nucléophile peut, dans ce cas, être considérée comme un paramètre déterminant qui recouvre à la fois la délocalisation des électrons et l'importance des effets de la liaison $\pi$ . Cette grandeur mesure en quelque sorte la mollesse des atomes donneurs. Selon SACCONI (199) les complexes de haut spin possèdent une constante de réactivité nucléophile inférieure à 29,0 pour un élément $d^7$, et ceux de bas spin une constante supérieure à cette même valeur (voir tableau XI). De la même manière que pour l'électronégativité, il a été défini pour la réactivité nucléophile des paramètres de stabilité $S_{o_n} = f(\Sigma_{o_n})$ pour des complexes de haut spin et de bas spin.

Si on calcule la somme des électronégativités $\Sigma_\chi$ et celle des constantes des réactivités nucléophiles $\Sigma_{o_n}$ pour les modèles I et II on obtient les résultats rassemblés dans le tableau XII. Les valeurs calculées de $\Sigma_\chi$ et $\Sigma_{o_n}$, pour les donneurs $SSNX_2$, $SSSX_2$, $OSNX_2$ et $OSSX_2$ sont reportées sur les figures 7 et 8 en fonction de $S_\chi$ et $S_{o_n}$ respectivement.

On voit sur les courbes des figures 7 et 8 que toutes les valeurs calculées de $\Sigma_\chi$ et $\Sigma_{o_n}$ coïncident particulièrement bien, pour le modèle I, avec le fait expérimental, c'est-à-dire que tous les complexes $\{CoX_2(L_S)_2\}$ et $\{CoX_2(L_O)_2\}$ sont de haut spin. Par contre, pour le modèle II les grandeurs de $\Sigma_\chi$ pour $\{CoCl_2(L_S)_2\}$, $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ et $\{CoI_2(L_O)_2\}$ sont à la limite de séparation des domaines de stabilité des composés de haut spin et de bas spin. D'une manière générale, pour un halogène donné, les paramètres du modèle I se situent dans un domaine de plus grande stabilité que ceux du modèle II. Si, d'après ces dernières remarques, il n'est pas possible de trancher de manière définitive entre les conformations I et II, une préférence peut cependant être accordée au modèle I.

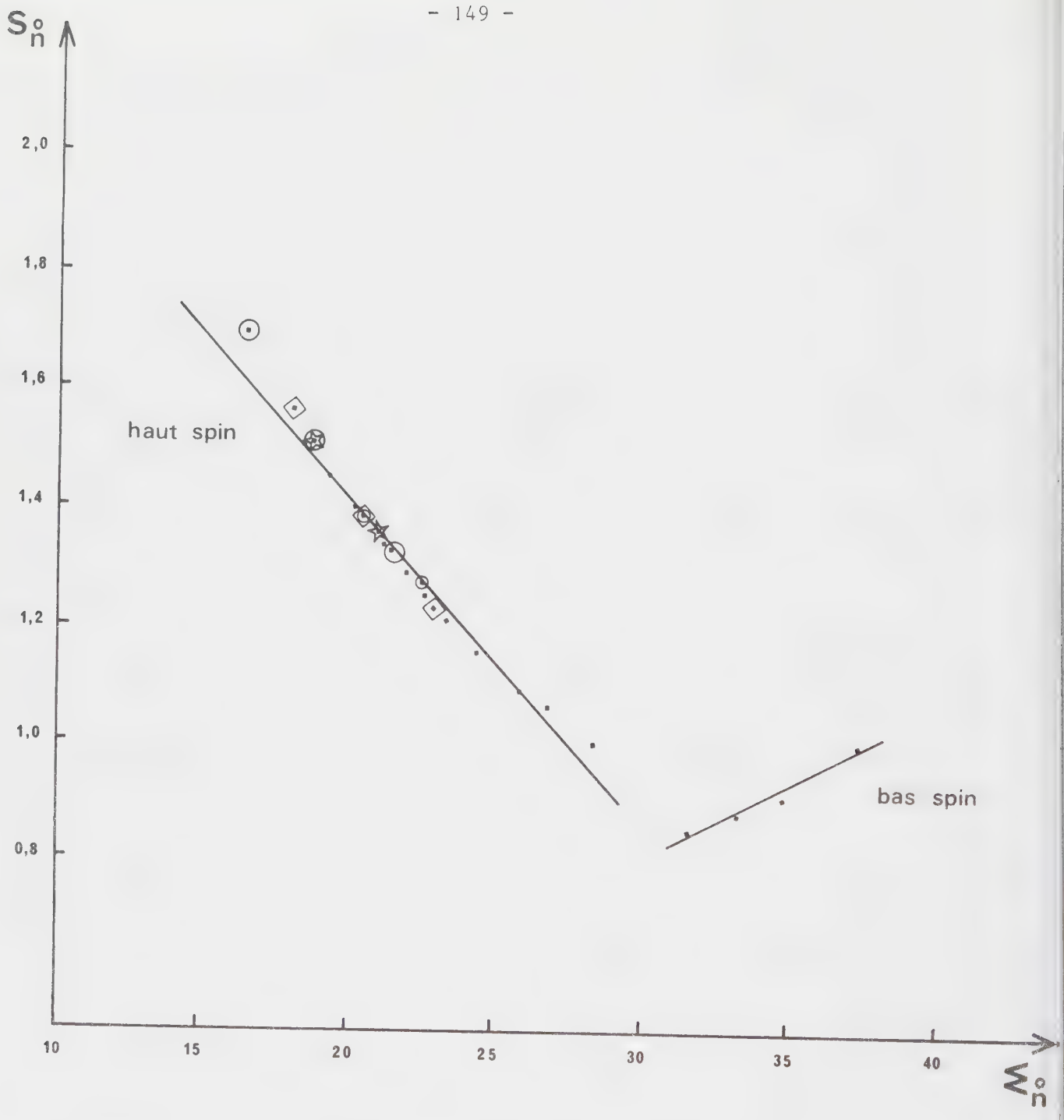



Figure 8 - Variation de la stabilité des complexes penta-coordinés de haut ou de bas spin avec la constante de réactivité nucléophile.

☆ Conformation I — Donneur $SSNX_2$
○ Conformation II — Donneur $SSSX_2$
◯ Conformation I — Donneur $OSNX_2$
□ Conformation II — Donneur $OSSX_2$

TABLEAU XI

onstantes de réactivité nucléophile $\Sigma_n^o$ de différents donneurs dans des complexes pentacoordinés du cobalt(II) selon SACCONI (199)

| Donneurs | $\Sigma_n^o$ | Etat de spin | Ref. |
|---|---|---|---|
| N O N $Cl_2$ | 14,68 | H | (166) |
| N N N $Cl_2$ | 15,38 | H | (161,188,200-204) |
| N O N $Br_2$ | 16,96 | H | (166) |
| N S N $Cl_2$ | 17,01 | H | (160,205) |
| N N N $Br_2$ | 17,66 | H | (161,188,200-204) |
| N S N $Br_2$ | 19,29 | H | (160,205) |
| N N N $I_2$ | 20,14 | H | (161,188,200-204) |
| N N P $Cl_2$ | 21,07 | H | |
| N O N $(NCS)_2$ | 21,90 | H | (166) |
| N N N $(NCS)_2$ | 22,60 | H | (202-204) |
| N N P $Br_2$ | 23,35 | H | (206) |
| S N N $(NCS)_2$ | 24,23 | H | (213) |
| N N P $I_2$ | 25,83 | H | (206) |
| P N P $Cl_2$ | 26,76 | H | (207) |
| N N P $(NCS)_2$ | 28,29 | H | |
| P N P $Br_2$ | 29,04 | H + B | (207,208) |
| P N P $I_2$ | 31,52 | B | (207,208) |
| P S P $I_2$ | 33,15 | B | (208,211) |
| P P P $Br_2$ | 34,73 | B | (209,210) |
| P P P $I_2$ | 37,21 | B | (209,184,212) |

H : haut spin B : bas spin

TABLEAU XII

Electronégativités, constantes de réactivité nucléophile et constantes de stabilité des complexes du cobalt(II).

| Coordinat | Donneurs | Configuration | $\Sigma_\chi$ | $\Sigma_n^o$ | $S_\chi$ | $S_n^o$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $L_S$ | S S N $Cl_2$ | I | 13,61 | 18,64 | 1,078 | 1,52 |
| $L_S$ | S S N $Br_2$ | I | 13,43 | 20,92 | 1,064 | 1,35 |
| $L_S$ | S S S $Cl_2$ | II | 12,98 | 20,27 | 1,028 | 1,39 |
| $L_S$ | S S S $Br_2$ | II | 12,80 | 22,55 | 1,014 | 1,25 |
| $L_O$ | O S N $Cl_2$ | I | 14,67 | 16,31 | 1,163 | 1,73 |
| $L_O$ | O S N $Br_2$ | I | 14,59 | 18,59 | 1,148 | 1,52 |
| $L_O$ | O S N $I_2$ | I | 13,43 | 21,07 | 1,064 | 1,34 |
| $L_O$ | O S S $Cl_2$ | II | 14,04 | 17,94 | 1,112 | 1,57 |
| $L_O$ | O S S $Br_2$ | II | 13,86 | 20,22 | 1,098 | 1,39 |
| $L_O$ | O S S $I_2$ | II | 12,80 | 22,70 | 1,014 | 1,24 |

Deuxième partie

# COMPLEXES PENTACOORDINES $\{MX_2L_2\}$:

# CONFIGURATION BIPYRAMIDE TRIGONALE

Dans la première partie, il a été montré que la réaction de $L_S$ et $L_O$ avec certains halogénures de cobalt(II), fer(II) et zinc(II) semblait conduire à la formation de complexes pentacoordinés, avec une conformation pyramide à base carrée. Avec les sels de nickel(II), les iodures de cobalt(II) et de zinc(II) et le coordinat $L_S$, une série différente de complexes pentacoordinés est obtenue. Dans cette seconde partie on décrira les composés suivants :

- Les dihalogénobis{diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2)*p*-méthoxythioacétophénone}M(II) :

  - $\{CoI_2(L_S)_2\}$ rouge-brique
  - $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ orangé
  - $\{NiI_2(L_S)_2\}$ marron
  - $\{ZnI_2(L_S)_2\}$ orangé

## A. RESULTATS

### 1. Conductimétrie et magnétisme

Les mesures conductimétriques, effectuées dans le nitrobenzène ou le nitrométhane à la concentration $10^{-4}$M, indiquent une légère dissociation des complexes dans ces solvants, elles permettent cependant de conclure à leur structure moléculaire.

Les moments magnétiques des composés sont rapportés dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Conductivités molaires en $\Omega^{-1}mole^{-1}cm^2$ et moments magnétiques à température ambiante.

| Composés | μ(m.B.) | nitrobenzène Λ | nitrométhane Λ |
|---|---|---|---|
| $\{CoI_2(L_S)_2\}$ | 5,1 | 12 | 32 |
| $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ | 3,5 | 3 | 46 |
| $\{NiI_2(L_S)_2\}$ | 3,6 | 13 | 64 |
| $\{ZnI_2(L_S)_2\}$ | dia. | 8 | 21 |

## 2. Diagrammes de DEBYE-SCHERRER

L'examen des diagrammes de poudre rend probable l'isotypie entre les trois composés : $\{CoI_2(L_S)_2\}$, $\{NiI_2(L_S)_2\}$ et $\{ZnI_2(L_S)_2\}$ (voir tableau XIV).

## 3. Spectres électroniques

On se limitera aux spectres des complexes à l'état solide.

### 3.1. $\{CoI_2(L_S)_2\}$

L'importance du moment magnétique (tableau XIII) de ce composé exclut un champ de symétrie pseudo-tétraédrique, l'allure de son spectre électronique n'autorise pas non plus d'envisager un entourage pseudo-octaédrique de l'ion central. Par contre, on peut constater une analogie

TABLEAU XIV

Distances interréticulaires des diagrammes de DEBYE-SCHERRER

| $\{CoI_2(L_S)_2\}$ | | $\{NiI_2(L_S)_2\}$ | | $\{ZnI_2(L_S)_2\}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_{hk\ell}$ | I | $d_{hk\ell}$ | I | $d_{hk\ell}$ | I |
| 12,62 | mf | 12,62 | mf | 12,62 | mf |
| 11,04 | mf | 11,04 | mf | 11,04 | mf |
| 9,06 | mf | 9,06 | mf | 9,18 | mf |
| 8,41 | tf | 8,23 | tf | 8,31 | tf |
| 6,10 | tf | 6,06 | tf | 6,06 | tf |
| 5,53 | f | 5,50 | f | 5,50 | f |
| 4,96 | mF | 4,96 | mF | 4,96 | mF |
| 4,11 | m | 4,11 | m | 4,11 | m |
| 3,69 | m | 3,69 | m | 3,70 | m |
| 3,58 | tf | 3,58 | tf | 3,59 | tf |
| 3,44 | tf | 3,43 | tf | 3,44 | tf |
| 3,30 | f | 3,29 | tf | 3,30 | f |
| 3,18 | tf | 3,18 | tf | 3,18 | tf |

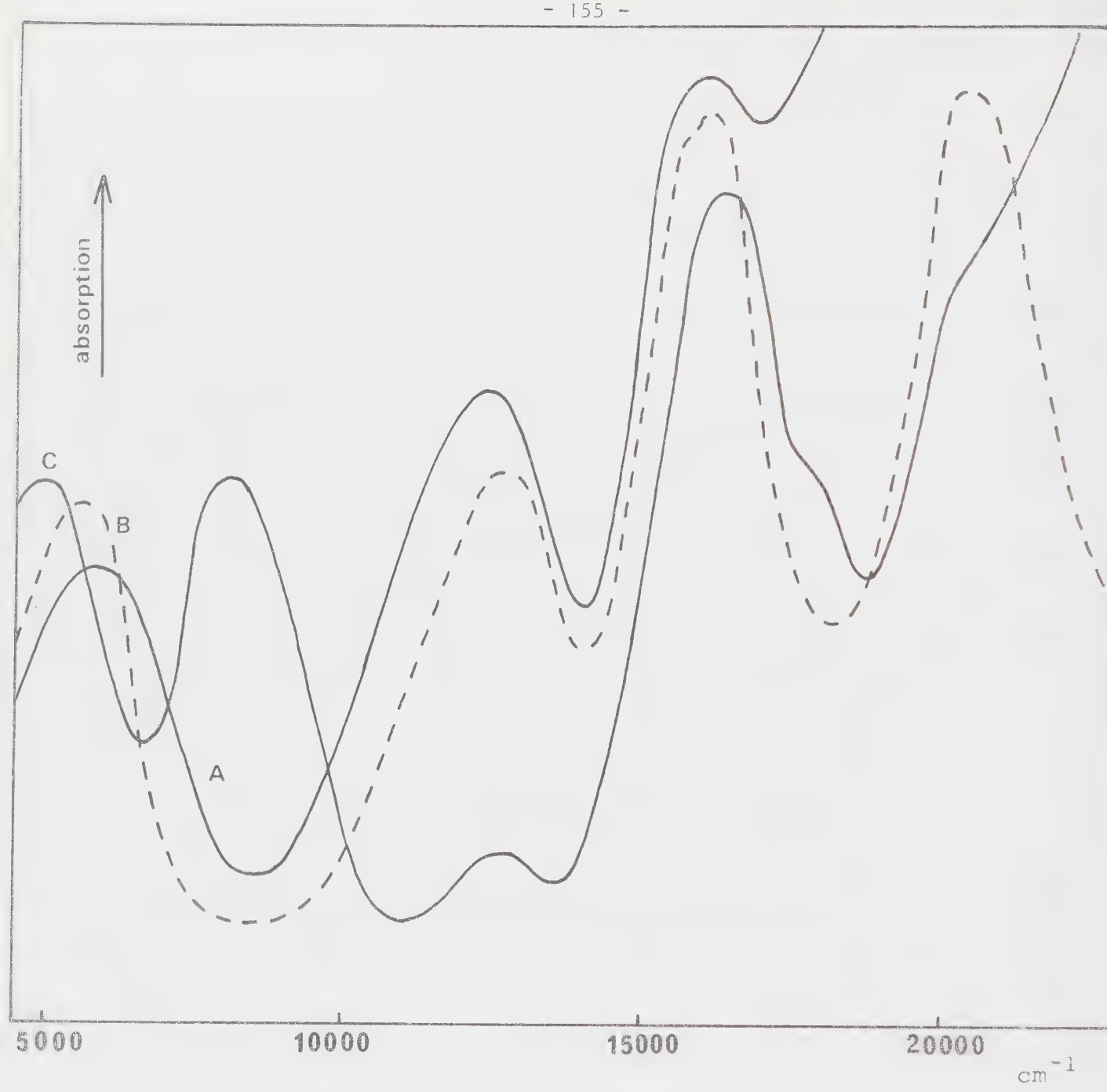



Figure 9 - Spectres électroniques de $CoI_2(L_S)_2$ et de complexes pentacoordinés du cobalt(II) (état solide).

- A = $\{CoI_2(L_S)_2\}$
- B = $\{Co(tren\ Me)Cl\}^+$ (175), bipyramide trigonale
- C = $\{\beta CoCl_2(paphy)\}$ (188), pyramide à base carrée.

certaine entre les spectres dans le visible et le proche infrarouge de $\{CoI_2(L_S)_2\}$ et du complexe pentacoordiné, bipyramide trigonal, $\{Co(tren\ Me)Cl\}\ Cl$ {où tren Me = tris(diméthylamino-2 éthyl)amine} (175) (fig.9). Cette similitude permet de proposer une pentacoordinence du cobalt(II) dans le composé étudié et ceci malgré des symétries locales distinctes des molécules comparées. En effet, $\{CoI_2(L_S)_2\}$ appartient au maximum au groupe $C_{2v}$ ou même $C_s$ suivant les liaisons avec les atomes donneurs, alors que $\{Co(tren\ Me)Cl\}^+$ possède sensiblement une symétrie $C_{3v}$ d'après sa structure. Pour des complexes du nickel(II) de haut spin, il a été montré qu'une déformation notable du tétraèdre ou de l'octaèdre n'affectait guère l'allure caractéristique des spectres électroniques. De même, dans le cas des composés pentacoordinés, de haut spin, on peut penser qu'une variation de la symétrie de l'édifice régulier ne modifie que très légèrement les propriétés électroniques. Aussi l'attribution des bandes d'absorption, du composé étudié, se fera en se référant à un modèle de champ cristallin (fig. 10) de symétrie supérieure : $C_{3v}$ ou même $D_{3h}$.

Entre 4000 et 20000 $cm^{-1}$ quatre pics, d'intensités notables, dus à des transitions d-d sont notés. La bande située vers 22000 $cm^{-1}$ de forte intensité, résulte soit d'une transition d-d soit d'un transfert de charge. Dans le cadre d'un champ cristallin de symétrie $C_{3v}$, WOOD (163) identifie l'absorption, d'intensité moyenne, située vers 12500 $cm^{-1}$ sur le spectre de $\{Co(Me_6tren)X\}X$, à la transition $^4A_2'(F) \rightarrow {}^2E'(G)$ qui serait partiellement permise par suite d'un couplage spin-orbite. Vu son intensité, la bande notée à 12320 $cm^{-1}$ sur le spectre de $\{CoI_2(L_S)_2\}$ peut être difficilement due à une transition interdite normalement; il semble préférable de l'attribuer à la transition $^4A_2' \rightarrow {}^4E'$ (191). La transition $^4A_2' \rightarrow {}^4A_1''$ permise (214) dans le cas d'une symétrie $D_{3h}$, correspondrait à l'absorption notée vers 4540 $cm^{-1}$ sur le spectre du composé étudié. Les fréquences des bandes attribuées pour $\{CoI_2(L_S)_2\}$ dans le tableau XV, sont en accord avec celles calculées par CIAMPOLINI pour une bipyramide trigonale (191).

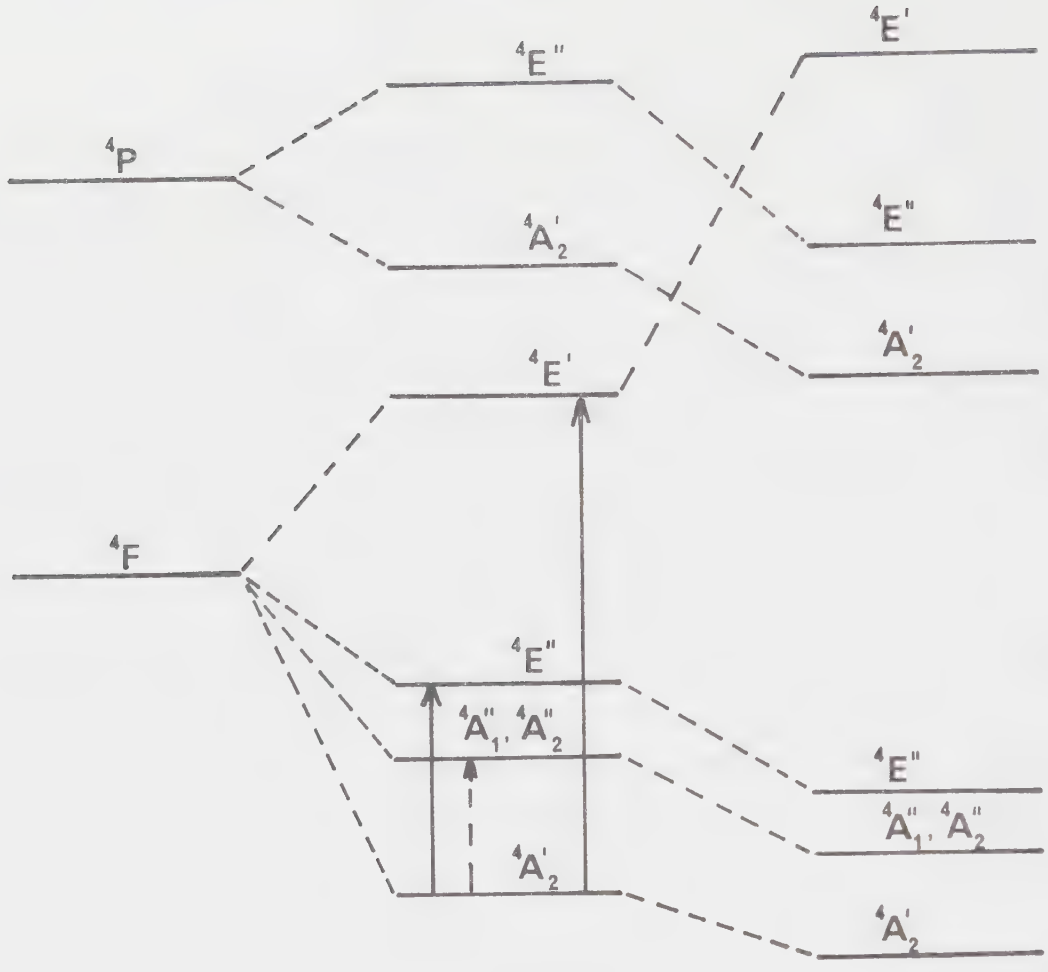



Figure 10 - Diagrammes de corrélation pour un ion $d^7$ de haut spin dans un champ bipyramide trigonal.

Le calcul de l'éclatement des niveaux énergétiques d dans un champ bipyramide trigonal, met en évidence l'existence de trois niveaux : $A_2'$ correspondant à $d_{z^2}$, E" correspondant à $d_{xy}$ et $d_{yz}$ ,et E' correspondant a $d_{x^2-y^2}$ et $d_{xy}$. Les coordinats situés dans le plan xy perpendiculaire à l'axe z, d'ordre trois, provoquent un éclatement des orbitales, caractérisé par un champ Dt, et les deux ligandes situés selon l'axe des z donnent lieu à un éclatement caractérisé par un champ Ds. A ces trois niveaux correspondent les répartitions énergétiques suivantes (214,215) :

$$E\{z^2\} = E\{A_2'\} = 6\ Dt + 2\ Ds \qquad (1)$$

$$E\{{}^{xy}_{x^2-y^2}\} = E\{E'\} = Dt - 2\ Ds \qquad (2)$$

$$E\{{}^{xz}_{yz}\} = E\{E''\} = -4\ Dt + Ds \qquad (3)$$

En se référant au diagramme de la fig.10 pour le cobalt(II) et aux équations (1),(2),(3), on voit que :

$$\Delta E_1 = 10\ Dt + Ds \quad ({}^4A_2' \rightarrow {}^4E'')$$

$$\Delta E_2 = 5\ Dt + 4Ds \quad ({}^4A_2' \rightarrow {}^4E')$$

Le calcul de Ds et de Dt, dans le cas du composé $\{CoI_2(L_S)_2\}$, donne pour ces deux champs des valeurs très différentes puisque Dt (Dt = 330 $cm^{-1}$), est sensiblement le 1/8e de Ds (Ds = 2670 $cm^{-1}$). Ceci peut être interprété comme une très forte distorsion de la bipyramide trigonale selon l'axe des z.

### 3.2. $\{NiX_2(L_S)_2\}$

Un entourage pseudo-octaédrique de l'ion $Ni^{2+}$ dans les composés $\{NiX_2(L_S)_2\}$ ne peut être envisagé du fait de la grandeur de leurs moments

TABLEAU XV

Attributions proposées des transitions électroniques des spectres des complexes solides $\{MX_2(L_S)_2\}$

| Composés | Attributions (en $cm^{-1}$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $^3E'(F) \rightarrow {}^3E''(F)$ | $^3E' \rightarrow {}^3A_1'', {}^3A_2''(F)$ | $^3E' \rightarrow {}^3A_2'(F)$ | Transfert de charge ou $^3E' \rightarrow {}^3E''(P)$ | |
| $d^8$ | 7000† | 13900† | 14900† | 22500† | |
| $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ | 6730(ép)<br>8190(mf) | 13280(mF) | 15170(F) | 18720(ép) | |
| $\{NiI_2(L_S)_2\}$ | 6420(mf)<br>8460(ép) | 12050(mF) | 14750(F) | 18280(ép) | |
| Composés | $^4A_2'(F) \rightarrow {}^4A_1'', {}^4A_2''(F)$ | $^4A_2' \rightarrow {}^4E''(F)$ | $^4A_2' \rightarrow {}^4E'(F)$ | $^4A_2' \rightarrow {}^4A_2'(P)$ | $^4A_2' \rightarrow {}^4E''(P)$ |
| $d^7$ | 4700* | 4900* | 12300* | 16900* | 20600* |
| $\{CoI_2(L_S)_2\}$ | 4540(m) | 5970(m) | 12320(mF) | 16340(F) | 21640(F) |

Fréquences calculées : † (216), * (191).

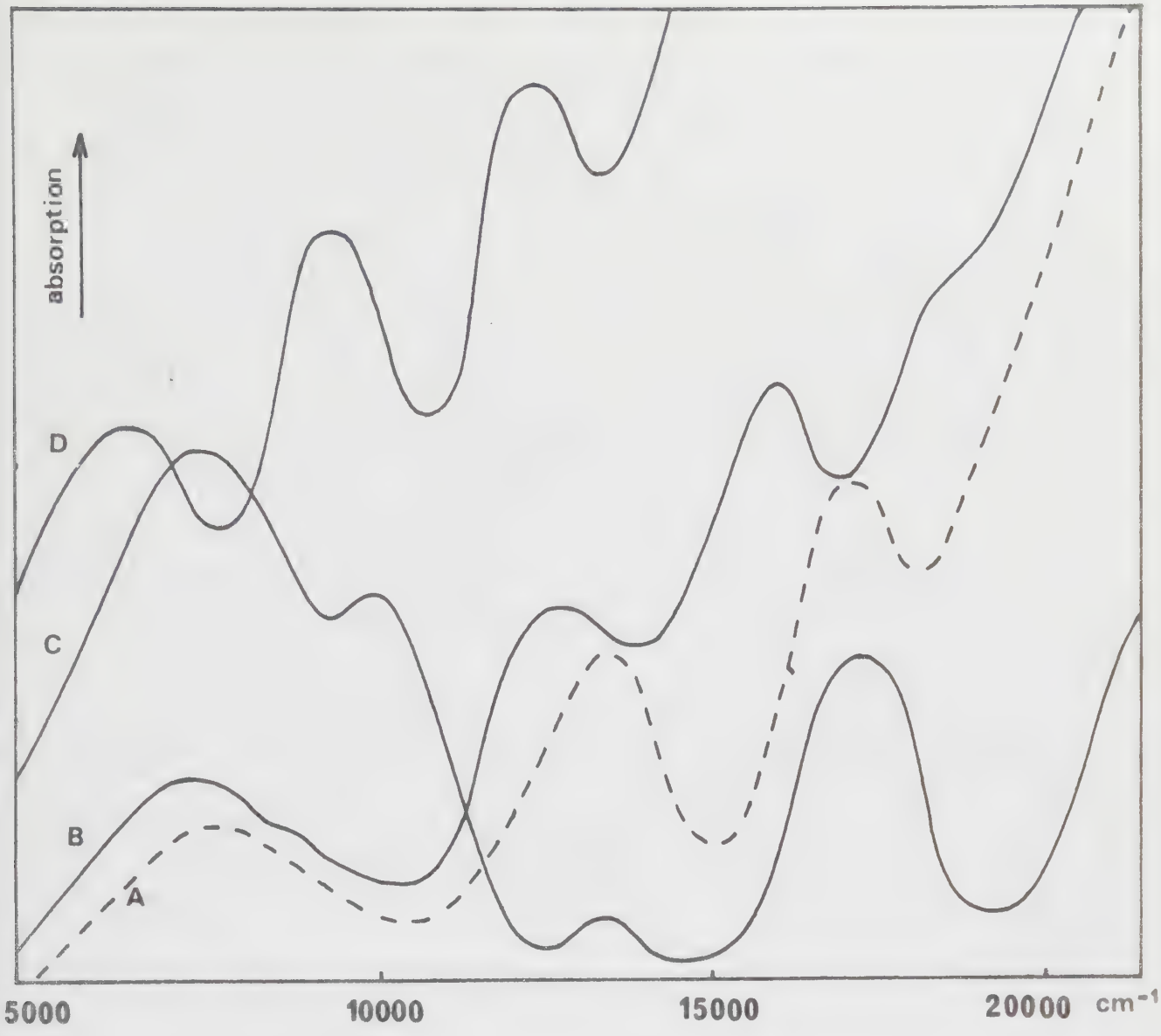



Figure 11 - Spectres électroniques de complexes du nickel(II) (état solide).

- A = $\{NiCl_2(pnp)\}$ (167), bipyramide trigonale
- B = $\{NiI_2(L_S)_2\}$
- C = $\{Ni\{5\text{-Cl-SALen-N}(C_2H_5)_2\}_2\}$ (169), pyramide à base carrée
- D = $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ (217), pseudo-tétraédrique.

magnétiques (tableau XIII). Par contre, un champ tétraédrique n'est pas à écarter a priori, en effet leurs spectres électroniques présentent une analogie avec celui d'un composé pseudo-tétraédrique $\{NiI_2(C_5H_6S_3)_2\}$ (217) (fig.11). Cependant, une telle symétrie est très peu probable par suite de l'isotypie constatée entre $\{NiI_2(L_S)_2\}$ et $\{CoI_2(L_S)_2\}$ qui possède un champ bipyramide trigonal. Les spectres électroniques des complexes $\{NiCl_2(pnp)\}$ (pnp = bis(diphénylphosphino-2 éthyl)-2,6 pyridine) où le nickel(II) possède un entourage bipyramide trigonal (167) et de $\{NiI_2(L_S)_2\}$ ont d'ailleurs sensiblement même allure. Ce fait confirme l'isotypie mentionnée ci-dessus. Une confusion avec un autre entourage cinq de l'ion central, la pyramide à base carrée, n'est pas possible. En effet, le spectre du composé $\left[Ni\{5Cl\text{-}SAlen\text{-}N(C_2H_5)_2\}_2\right]$ {où 5Cl-SALen $N(C_2H_5)_2$ = N-diéthyl N'-(chloro-5 hydroxy-2 phénylméthylène)éthylènediamine}, de champ pyramide à base carrée (169), est très différent de celui de $\{NiI_2(L_S)_2\}$ (fig.11).

Les spectres électroniques de $\{NiI_2(L_S)_2\}$ et $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ sont tout à fait comparables, un champ bipyramide trigonal peut également être proposé pour ce dernier.

Une attribution des absorptions est proposée dans le tableau XV. Leurs fréquences concordent sensiblement avec celles calculées par CIAMPOLINI (216) pour le nickel(II) dans le cas d'un champ cristallin de symétrie $D_{3h}$.

Comme pour $\{CoI_2(L_S)_2\}$, les valeurs des champs Ds et Dt ont été calculées pour les complexes $\{NiX_2(L_S)_2\}$ (tableau XVI). Dans le cas d'un ion $d^8$ les bandes $\nu_1$ et $\nu_2$ caractérisent les transitions $^3E' \rightarrow {}^3E''$ et $^3E' \rightarrow {}^3A_1''$ , $^3A_2''$, comme nous le montre le diagramme d'énergie de la figure 12.

TABLEAU XVI

Paramètres électroniques ($cm^{-1}$) des complexes $\{NiX_2(L_S)_2\}$

| Composés | $\nu_1$ | $\nu_2$ | Dt | Ds |
|---|---|---|---|---|
| $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ | 7690 | 13280 | 1300 | 300 |
| $\{NiI_2(L_S)_2\}$ | 7090 | 12050 | 1170 | 300 |

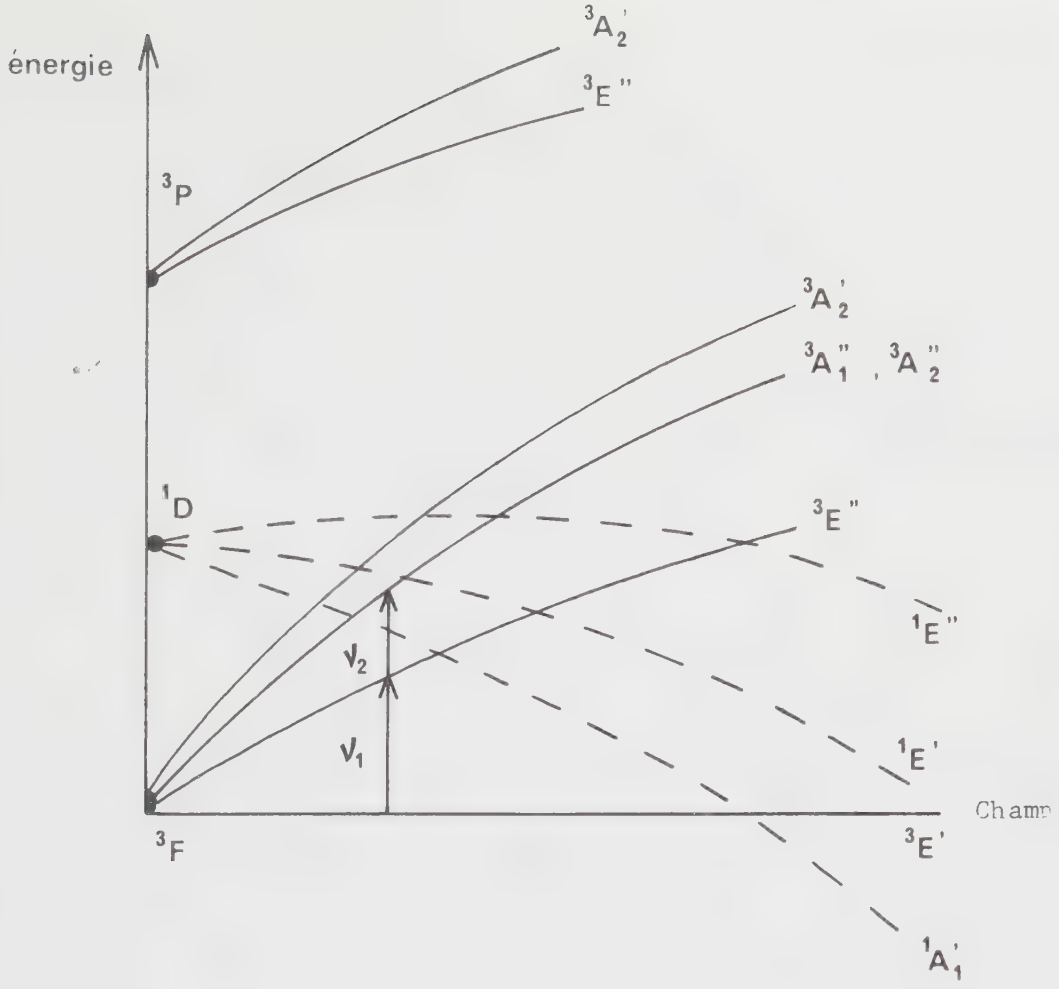



Figure 12 - Diagramme d'énergie pour un ion $d^8$ dans un champ bipyramide trigonal.

### 3.3. $\{ZnI_2(L_S)_2\}$

L'analogie des spectres de poudre de $\{CoI_2(L_S)_2\}$, $\{NiI_2(L_S)_2\}$ et $\{ZnI_2(L_S)_2\}$ suggère un entourage géométrique du zinc(II) semblable à celui du cobalt(II) et du nickel(II).

## 4. Spectres infrarouges

Les spectres de $\{NiBr_2(L_S)_2\}$, $\{NiI_2(L_S)_2\}$ et $\{ZnI_2(L_S)_2\}$ ont été enregistrés jusqu'à 200 $cm^{-1}$, et celui de $\{CoI_2(L_S)_2\}$jusqu'à 100 $cm^{-1}$. Aucune ambiguité en ce qui concerne les vibrations métal-iode, celles-ci sont identifiées aux absorptions notées vers 200 $cm^{-1}$. La bande située à 250 $cm^{-1}$ sur le spectre de $\{NiBr_2(L_S)_2\}$, absente sur celui du composé

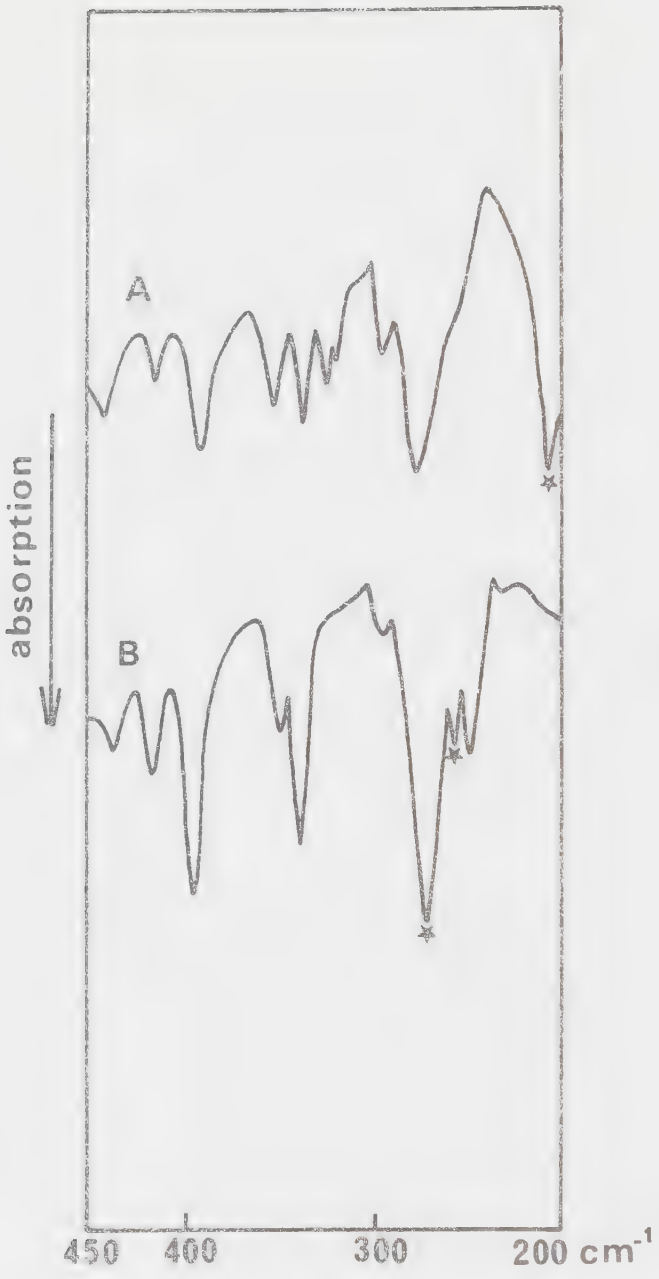



Figure 13 - Spectres infrarouges de $\{NiX_2(L_S)_2\}$

- A = $\{NiI_2(L_S)_2\}$

- B = $\{NiBr_2(L_S)_2\}$

*bande de vibration νNi-X

iodé correspondant, peut être attribuée à une vibration νNi-Br; pour ce même composé, le pic, relativement intense, pointé à 270 $cm^{-1}$ peut être dû à la fois à la vibration νNi-Br et νNi-S. Tous les complexes présentent vers 270 $cm^{-1}$ une bande d'intensité notable sauf $\{ZnI_2(L_S)_2\}$, elle serait attribuable à une vibration νM-S ainsi que celle qui apparaît vers 350 ou 340 $cm^{-1}$. Cette dernière peut d'ailleurs être due à une déformation faisant intervenir le soufre du cycle. Les composés présentent vers 250 $cm^{-1}$ une absorption moyenne, très nette sur le spectre de $\{ZnI_2(L_S)_2\}$, elle pourrait être identifiée à une vibration νM-N (voir tableau XVII et fig.13).

TABLEAU XVII

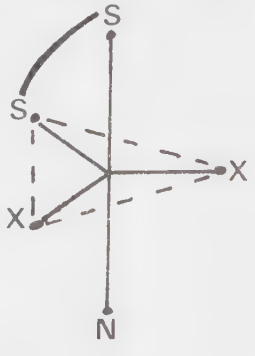
Attributions proposées des bandes d'absorption dans l'infrarouge entre 450 et 100 $cm^{-1}$

| Attribution proposée | $\{CoI_2(L_S)_2\}$ | $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ | $\{NiI_2(L_S)_2\}$ | $\{ZnI_2(L_S)_2\}$ |
|---|---|---|---|---|
| νM-X | 172 (mF)<br>204 (F) | 250 (mf)<br>270 (m)* | 207 (mf) | |
| νM-N* | 258 (m) | 258 (mf) | 258 (ép) | 244 (m) |
| νM-S | 278 (mF)<br>355 (mf) ou<br>359 (f) | 270 (m)<br>350 (f) ou<br>339 (mf) | 278 (mf)<br>353 (f) ou<br>338 (f) | 279 (tf)<br>354 (f) ou<br>338 (f) |
| δ* | 339 (f) | 339 (mf) | 338 (f) | 338 (f) |

* : attribution incertaine.

## B. DISCUSSION

Les complexes pentacoordinés du nickel(II) possédant des atomes donneurs, tels que le soufre, capables de former de fortes liaisons covalentes avec l'ion métallique, existent préférentiellement selon une conformation bipyramide trigonale à bas spin. Le soufre possède des orbitales d vacantes ce qui permet d'expliquer que la liaison π (liaison π entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{xy}$ du métal) peut jouer un rôle dans l'appariement des électrons dans ces composés. Malgré la présence dans le coordinat $L_S$ d'atomes donneurs soufrés, les complexes pentacoordinés $\{NiX_2(L_S)_2\}$ sont de haut spin comme ceux isolés par NELSON avec le coordinat di(pyridyl-2 β éthyl)sulfure (160). La comparaison des paramètres électroniques de $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ et $\{NiI_2(L_S)_2\}$ est particulièrement intéressante. En effet, d'un composé à l'autre la grandeur de Ds ne varie pas, ceci laisse supposer que les coordinats axiaux sont les mêmes dans les deux complexes. Par contre, le champ équatorial Dt diminue quand on passe du composé bromé au composé iodé. Dt étant le champ sensible à un changement de coordinats, ceci suggère que les deux ions "halogénure" se trouvent dans le même plan équatorial selon la conformation suivante :




III

Cependant, comme pour les complexes $\{MX_2L_2\}$ pyramide à base carrée, une structure dimère ou même polymère n'est pas à écarter a priori en l'absence de résultats concernant la détermination de la masse molaire. La valeur du champ Dt est plus faible pour le composé iodé que pour le composé bromé, ce qui est conforme à la série spectrochimique : $I^- < Br^-$.

On a calculé, dans l'hypothèse de la configuration III, la somme des électronégativités des donneurs ainsi que celles des constantes de réactivités nucléophiles (tableau XVIII).

TABLEAU XVIII

Electronégativités et constantes de réactivités nucléophiles

| Donneurs | $\Sigma_\chi$ | $\Sigma_n^o$ |
|---|---|---|
| S S N $Br_2$ $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ | 13,43 | 20,92 |
| S S N $I_2$ $\{NiI_2(L_S)_2\}$ | 12,37 | 23,40 |

Si on compare ces valeurs avec celles obtenues par SACCONI (199) pour un élément $d^8$, on constate que pour $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ les résultats expérimentaux et théoriques concordent très bien. Pour le complexe $\{NiI_2(L_S)_2\}$ la valeur de l'électronégativité des donneurs se situe très légèrement en dessous de la valeur attendue pour un composé de haut spin, par contre, la somme des constantes de réactivités nucléophiles est en accord avec une multiplicité de spin.

Pour $\{CoI_2(L_S)_2\}$ la disposition relative des ions halogénures par rapport au plan équatorial n'a pu être déterminée; on manque, en effet, pour ce complexe de points de comparaison avec d'autres composés $\{CoX_2(L_S)_2\}$ de configuration bipyramide trigonale. Cependant, les valeurs relatives de Ds et de Dt suggèrent un "écrasement" de la molécule selon l'axe des z.

Le fait que la conductivité équivalente $\Lambda$ augmente du brome à l'iode (tableau XIII) pour les composés $\{NiX_2(L_S)_2\}$ et qu'elle soit élevée (12 $ohm^{-1}mole^{-1}cm^2$) pour $\{CoI_2(L_S)_2\}$ est compatible avec un remplacement partiel de l'halogène par le solvant nitrobenzène. Cette augmentation est en corrélation avec le pouvoir coordinateur des ions halogénures qui diminue dans le même sens.

## CONCLUSION

Avec des coordinats organiques potentiellement multidentates, nous avons isolé une série de complexes moléculaires $\{MX_2L_2\}$ et $\{MXL_2\}$ d'éléments de la première série de transition. La stéréochimie originelle des ligandes était favorable à la formation de complexes pentacoordinés; cependant, dans le cas d'un pseudo-halogénure du cobalt(II) et sans aucun doute, des halogénures du cuivre(I), une symétrie différente semble être obtenue. Avec le nickel(II), la conformation la plus stable dans le cas d'une pentacoordinence pour cet ion métallique, la bipyramide trigonale, a été proposée. Le calcul des champs axiaux et équatoriaux a permis de situer préférentiellement les halogènes dans un même plan équatorial pour ces composés du nickel(II). Avec le cobalt(II), le fer(II) et le zinc(II) la configuration pyramide à base carrée serait prépondérante, la stabilité de deux modèles a été discutée. Les spectres dans l'infrarouge révèlent des différences sensibles, du fait de la coordination, sur la position des bandes de $L_S$ et $L_O$ par rapport aux molécules libres. $L_S$ et $L_O$ se comporteraient à la fois comme bidentates et monodentates.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### A. Préparation des coordinats organiques

Les (diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2)*p*-méthoxythioacétophénone et *p*-méthoxyacétophénone ont été préparées selon les méthodes décrites par MAGUET et POIRIER (104).

### B. Préparation des complexes

#### 1. Composés du cobalt(II)

Les halogénures métalliques $CoX_2,nH_2O$ ont été déshydratés au préalable soit à l'étuve, soit par chauffage à reflux dans le diméthoxy-

propane. A 0,004 mole de coordinat organique dissous dans 60 ml d'acétone fraîchement distillée, on ajoute une solution chaude d'halogénure métallique (0,002 mole). La solution obtenue est chauffée à reflux une trentaine de minutes puis, si nécessaire partiellement évaporée. Il précipite un solide coloré qui est filtré à chaud et lavé avec un peu d'acétone.

Dans le cas du thiocyanate de cobalt(II), le sel métallique de départ est préparé en mélangeant, selon les proportions stoechiométriques, des solutions alcooliques de thiocyanate de potassium et de chlorure de cobalt; le chlorure de potassium qui précipite est éliminé par filtration. La solution alcoolique restante peut être évaporée afin de recueillir le thiocyanate de cobalt(II).

a) $\{CoCl_2(L_S)_2\}$ : *dichlorobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}cobalt(II)*

Analyse pour $CoCl_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 59,09 | H | 3,88 | N | 6,00 | S | 13,71 | Co 6,31 |
| Tr.% : | | 57,6 | | 3,90 | | 6,4 | | 13,5 | 6,8 |

b) $\{CoBr_2(L_S)_2\}$ : *dibromobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}cobalt(II)*

Analyse pour $CoBr_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 53,97 | N | 5,47 | S | 12,53 | Co | 5,76 | Br 15,61 |
| Tr.% : | | 53,6 | | 5,2 | | 12,4 | | 5,8 | 15,9 |

c) $\{CoI_2(L_S)_2\}$ : *di-iodobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}cobalt(II)*

Analyse pour $CoI_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 49,43 | N | 5,01 | S | 11,47 | Co | 5,27 | I 22,70 |
| Tr.% : | | 48,8 | | 5,5 | | 11,5 | | 5,5 | 22,7 |

d) $\{CoCl_2(L_O)_2\}$ : *dichlorobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxyacétophénone}cobalt(II)*

Analyse pour $CoCl_2C_{46}H_{36}N_4O_4S_2$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 61,20 | H | 4,02 | N | 6,20 | S | 7,11 | Co | 6,53 | Cl 7,86 |
| Tr.% : | | 58,5 | | 3,98 | | 6,2 | | 7,1 | | 7,5 | 8,6 |

e) $\{CoBr_2(L_O)_2\}$ : *dibromobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxyacétophénone}cobalt(II)*

Analyse pour $CoBr_2C_{46}H_{36}N_4O_4S_2$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 55,71 | N | 5,65 | S | 6,46 | Co | 5,95 | Br 16,12 |
| Tr.% : | | 54,8 | | 5,6 | | 6,4 | | 6,2 | 16,7 |

f) $\{CoI_2(L_O)_2\}$ : *di-iodobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxyacétophénone}cobalt(II)*

Analyse pour $CoI_2C_{46}H_{36}N_4O_4S_2$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 50,89 | N | 5,16 | S | 5,91 | Co | 5,42 | I 23,38 |
| Tr.% : | | 50,0 | | 5,6 | | 5,9 | | 5,6 | 23,7 |

g) $\{Co(NCS)(L_O)_2\}$ : *dithiocyanatobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2)p-méthoxyacétophénone}cobalt(II)*

Analyse pour $CoC_{48}H_{36}N_6O_4S_4$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 60,81 | N | 8,86 | S | 13,53 | Co | 6,22 | NCS 12,25 |
| Tr.% : | | 60,1 | | 8,9 | | 13,5 | | 6,2 | 11,9 |

## 2. Composés du zinc(II)

Ils sont préparés de la même manière que ceux du cobalt(II).

a) $\{ZnCl_2(L_S)_2\}$ : *dichlorobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}zinc(II)*

Analyse pour $ZnCl_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 58,63 | H | 3,82 | N | 5,95 | S | 13,59 | Zn | 6,95 | Cl 7,54 |
| Tr.% : | | 58,7 | | 3,2 | | 5,9 | | 13,5 | | 7,0 | 7,8 |

b) $\{ZnBr_2(L_S)_2\}$ : *dibromobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}zinc(II)*

Analyse pour $ZnBr_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 53,58 | H | 3,49 | N | 5,44 | S | 12,42 | Zn | 6,35 | Br 15,51 |
| Tr.% : | | 53,4 | | 3,63 | | 5,3 | | 12,2 | | 6,3 | 16,1 |

c) $\{ZnI_2(L_S)_2\}$ : *di-iodobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}zinc(II)*

Analyse pour $ZnI_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 49,10 | H | 3,20 | N | 4,98 | S | 11,39 | Zn | 5,81 | I 22,58 |
| Tr.% : | | 48,6 | | 3,34 | | 5,0 | | 10,7 | | 5,9 | 23,0 |

d) $\{ZnCl_2(L_O)_2\}$ : *dichlorobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxyacétophénone}zinc(II)*

Analyse pour $ZnCl_2C_{46}H_{36}N_4O_4S_2$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 60,70 | H | 3,96 | N | 6,16 | S | 7,04 | Zn | 7,19 | Cl 7,81 |
| Tr.% : | | 59,9 | | 4,14 | | 6,2 | | 7,0 | | 7,3 | 7,8 |

e) $\{ZnBr_2(L_O)_2\}$ : *dibromobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxyacétophénone}zinc(II)*

Analyse pour $ZnBr_2C_{46}H_{36}N_4O_4S_2$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 55,30 | N | 5,61 | S | 6,41 | Br | 16,01 |
| Tr.% : | | 54,7 | | 5,7 | | 6,5 | | 16,2 |

$\delta$) $\{ZnI_2(L_O)_2\}$ : *di-iodobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxyacétophénone}zinc(II)*

Analyse pour $ZnI_2C_{46}H_{36}N_4O_4S_2$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | H | 3,30 | N | 5,13 | S | 5,86 | I | 23,24 |
| Tr.% : | | 3,35 | | 4,7 | | 5,2 | | 23,6 |

## 3. Composés du nickel(II)

$NiBr_2,nH_2O$ est déshydraté au préalable dans un four sous courant d'azote. L'iodure de nickel(II) commercial est anhydre. La méthode de préparation est la même que celle des composés du cobalt en utilisant comme milieu réactionnel l'éthanol rigoureusement anhydre.

a) $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ : *dibromobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}nickel(II)*

Analyse pour $NiBr_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 53,98 | H | 3,54 | N | 5,47 | S | 12,53 |
| Tr.% : | | 52,5 | | 3,51 | | 5,4 | | 12,2 |

b) $\{NiI_2(L_S)_2\}$ : *di-iodobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}nickel(II)*

Analyse pour $NiI_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 49,44 | N | 5,02 | S | 11,47 | Ni | 5,25 | I | 22,71 |
| Tr.% : | | 49,4 | | 5,4 | | 11,4 | | 5,6 | | 23,4 |

## 4. Composés du fer(II)

Une solution de 0,002 mole d'halogénure de fer(II), additionnée de 0,2g de fer en poudre dans un mélange alcool-diméthoxypropane est chauffée à reflux pendant 4 heures. Puis cette solution est filtrée à chaud, dans la fiole de filtration on avait introduit au préalable le coordinat (0,004 mole) dissous dans de l'acétone. Après avoir porté le mélange à reflux pendant une

heure on évapore une partie du solvant, un solide sombre précipite.

a) $\{FeCl_2(L_S)_2\}$ : *dichlorobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}fer(II)*

Analyse pour $FeCl_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 59,23 | H | 3,86 | N | 6,01 | S | 13,74 | Fe | 6,00 | Cl | 7,62 |
| Tr.% : | | 58,0 | | 3,80 | | 6,0 | | 12,7 | | 6,5 | | 7,6 |

b) $\{FeBr_2(L_S)_2\}$ : *dibromobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}fer(II)*

Analyse pour $FeBr_2C_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 54,13 | H | 3,55 | N | 5,49 | S | 12,56 | Fe | 5,47 | Br | 15,66 |
| Tr.% : | | 53,6 | | 3,70 | | 5,3 | | 11,9 | | 6,0 | | 15,9 |

c) $\{FeCl_2(L_O)_2\}$ : *dichlorobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxyacétophénone}fer(II)*

Analyse pour $FeCl_2C_{46}H_{36}N_4O_4S_2$

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | H | 4,03 | N | 6,23 | S | 7,13 | Fe | 6,21 | Cl | 7,88 |
| Tr.% : | | 4,4 | | 5,6 | | 7,9 | | 6,9 | | 7,1 |

## 5. Composés du cuivre(I)

On mélange 0,002 mole d'halogénure cuivrique et 0,006 mole de coordinat organique dissous dans de l'éthanol rigoureusement anhydre. On chauffe le mélange à reflux une nuit, il précipite un solide abondant. L'analyse du complexe met en évidence l'existence de cuivre au degré d'oxydation I.

a) $\{CuCl(L_S)_2\}$ : *chlorobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}cuivre(I)*

Analyse pour $CuClC_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 61,11 | H | 4,01 | N | 6,19 | S | 14,18 | Cu 7,02 |
| Tr.% : | | 61,1 | | 4,0 | | 6,2 | | 14,1 | 7,2 |

b) $\{CuBr(L_S)_2\}$ : *bromobis{(diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2) p-méthoxythioacétophénone}cuivre(I)*

Analyse pour $CuBrC_{46}H_{36}N_4O_2S_4$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc.% : | C | 58,25 | H | 3,82 | N | 5,90 | Cu | 6,70 | Br 8,42 |
| Tr.% : | | 58,5 | | 4,11 | | 5,9 | | 6,7 | 8,5 |

# APPAREILLAGE ET ANALYSES

## I. A N A L Y S E S

### a) Zinc(II)

Il a été dosé par volumétrie par de l'E.D.T.A., en présence de dithizone fraîchement préparée, suivant la méthode de CHARLOT (218).

### b) Cobalt(II)

Deux méthodes ont été adoptées. Selon la première,le pourcentage de cobalt(II) a été déterminé par potentiométrie avec l'hexacyanoferrate(III); selon la seconde,il a été obtenu par volumétrie avec l'E.D.T.A. (218).

### c) Nickel(II)

Il a été dosé soit par précipitation avec la diméthylglyoxime sous forme de $\{Ni(C_4H_7N_2O_2)_2\}$ puis séchage jusqu'à poids constant, soit par volumétrie par de l'E.D.T.A. (218).

### d) Cuivre(I)

Les complexes cuivreux sont calcinés au "Mecker", puis chauffés au four à 1000°C pendant trois heures. L'oxyde de cuivre formé est dissous dans de la lessive de soude, la solution est neutralisée avec précautions par de l'acide chlorhydrique. Le dosage est ensuite effectué par iodométrie

Certains composés ont été analysés au Centre de Microanalyse de Thiais, nous avons pu confirmer le pourcentage du cuivre dans ces produits en procédant selon la méthode décrite ci-dessus (iodométrie).

### e) Halogénures et pseudo-halogénure

Leur pourcentage a été obtenu par potentiométrie avec une solution titrée de nitrate d'argent.

### f) Autres éléments

Les dosages concernant le carbone, l'hydrogène, l'azote, le soufre et le fer(II) ont été réalisés par microanalyse soit à Thiais (CNRS) soit à Caen (CNRS).

## II. A P P A R E I L L A G E

### a) Mesures des conductivités

Elles ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre TACUSSEL CD 6 AB à la température ambiante. Nous avons utilisé des solutions titrées de chlorure de potassium pour déterminer la constante de la cellule. Les conductivités des solvants utilisés (nitrométhane, nitrobenzène, acétonitrile) sont en accord avec les valeurs citées dans la littérature.

### b) Spectres infrarouges

Ils ont été enregistrés entre 4000 et 200 $cm^{-1}$ sur un appareil PERKIN-ELMER 225. Nous avons utilisé la méthode de pastillage dans KBr ou, le plus souvent, de suspension dans le nujol.

Entre 200 et 80 $cm^{-1}$ les spectres ont été décrits sur un appareil BECKMAN FF 720 équipé d'un calculateur FTC 100. Les échantillons ont été pastillés dans le polythène.

La précision peut être évaluée à $\pm$ 3 $cm^{-1}$.

### c) Mesures des susceptibilités magnétiques

Elles ont été réalisées, à température ambiante, selon la méthode de GOUY. Les moments magnétiques ont été calculés à partir de la loi de CURIE.

Les valeurs des corrections de magnétisme ont été évaluées à partir de celles indiquées par LEWIS et coll. (219).

L'erreur maximum sur le moment peut être estimée à ± 0,1 m.B.

### d) Résonance paramagnétiques électronique

Les spectres R.P.E. ont été obtenus sur un spectromètre VARIAN V 4502-15.

### e) Spectres "Mössbauer"

Les spectres "Mössbauer" des composés du fer(II) ont été décrits sur un spectromètre EBRON couplé avec un analyseur INTERTECHNIQUE SA 40B à canaux multiples. Une source de palladium-cobalt( $Pd\text{-}Co^{57}$ ) a été utilisée. L'étude a été réalisée à la température de l'azote liquide sauf pour $\{FeCl_2(C_9H_6S_3)_2\}$ (100°K). Les déplacements isomériques ont été mesurés par rapport au fer.

Du $^{119m}Sn$ ($\gamma$,E = 23,9 KeV), utilisé sous forme de stannate de baryum, a été choisi comme source radioactive mobile pour les complexes de l'étain(IV). La source et les absorbants ont été étudiés à la température de l'azote liquide; le temps d'exposition de l'échantillon était de 24 heures environ.

### f) Mesures cristallographiques

Les diagrammes de poudre ont été réalisés à l'aide d'une chambre de DEBYE-SCHERRER de 360 mm de circonférence (marque PHILIPS). Le rayonnement est produit par un tube à anticathode de cuivre. La raie $K_\beta$ du cuivre a été éliminée par un filtre de nickel.

### g) Spectres dans l'Ultraviolet et le Visible

Les spectres électroniques ont été décrits avec un appareil BECKMAN DK 2A, en utilisant une sphère de réflectance dans le cas des solides. L'étude en solution a été effectuée avec des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur.

La position des pics est donnée à ± 3 nm.

# CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail,nous avons caractérisé de nouveaux complexes moléculaires de la dithiole-1,2 thione-3 et ses dérivés; nous avons, en particulier, fait l'investigation d'un domaine demeuré jusqu'à présent inexploité,celui des éléments de la première série de transition. Pour la première fois, semble-t-il, nous avons proposé une stéréochimie pour les composés métalliques de ce coordinat soufré. Le mode de liaison des ions métalliques à la molécule organique a été discuté. Puis nous avons étudié une série de complexes métalliques des (diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2)*p*-méthoxythioacétophénone ou *p*-méthoxyacétophénone. Plus complexes que la dithiole-1,2 thione-3, cycle à cinq atomes, ces deux ligandes possèdent dans leur molécule, en plus du soufre, plusieurs centres donneurs potentiels, tels que l'oxygène et l'azote.

Dans le premier chapitre, nous avons mis en évidence une série de composés du cobalt(II) et du nickel(II), avec diverses dithiole-1,2 thiones-3, du type $\{CoX_2L_2\}$ (X = Cl, Br ou I, et L = dithiole-1,2 thione-3 non substituée, ou substituée en 5 par un groupement méthyle, phényle ou thiényle, ou en 4 et 5 par un méthyle) et $\{NiX_2L_2\}$ (X = Br ou I). Leur symétrie a été déterminée sur la base de leurs spectres infrarouges et visibles, et de leurs susceptibilités magnétiques. Leur nature moléculaire a été précisée par des mesures conductimétriques dans le nitrobenzène ou le nitrométhane. Un entourage pseudo-tétraédrique de l'ion central a été trouvé pour les produits du cobalt(II) et du nickel(II) à l'exception de $\{NiI_2(C_9H_6S_3)_2\}$. Pour ce dernier une symétrie plane a été mise en évidence, son moment magnétique est nul, et son spectre électronique vierge au-dessous de 10000 $cm^{-1}$ est conforme à une telle stéréochimie. Une analogie des

diagrammes de DEBYE-SCHERRER a été remarquée pour certains composés du cobalt(II) et du nickel(II); par exemple, $\{CoBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ et $\{NiBr_2(C_9H_6S_3)_2\}$ possèdent sensiblement les mêmes clichés, confirmant ainsi l'identité de leurs stéréochimies.

Les paramètres électroniques ont été calculés, selon une symétrie tétraédrique, d'après les équations de UNDERHILL et BILLING. Les valeurs du champ, faibles dans l'ensemble $|3270 < \Delta < 4040\ cm^{-1}$ pour $\{CoX_2L_2\}$, et $4480 < \Delta < 5320\ cm^{-1}$ pour $\{NiX_2L_2\}$ |, confirment la coordination par le soufre et la place de celui-ci dans la série spectrochimique. De même, l'échelle spectrochimique des halogénures ($I^- < Br^- < Cl^-$) a été vérifiée. Les grandeurs des constantes de répulsion électronique de RACAH B' sont en accord avec un fort pouvoir covalent du soufre se traduisant par un recouvrement important des orbitales. Un résultat divergent entre les composés du cobalt(II) et du nickel(II) a été trouvé pour les séries des $\Delta$ croissant avec l'encombrement stérique des substituants; pour l'instant, nous n'avons pu fournir aucune explication satisfaisante de ce phénomène.

Pour tous les produits, nous avons noté un effet néphélauxétique très important, se traduisant par une délocalisation des électrons d du métal vers les orbitales du coordinat; il en résulte une contribution électronique faible du "donneur soufre" à la coordination. L'identité de ce donneur est ainsi révélée par les résultats de l'infrarouge. En effet, la faiblesse d'une telle contribution est traduite dans le déplacement vers les hautes fréquences, sur les diagrammes des complexes, des bandes de vibration $\nu C{=}S$ de la dithiole-1,2 thione-3, en accord avec un effet mécanique prédominant.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié la réactivité de la dithiole-1,2 thione-3 vis-à-vis de certains ions métalliques de la première série de transition, dans leurs degrés d'oxydation supérieurs ($Ti^{4+}$, $VO^{3+}$, $Fe^{3+}$ et $Cu^{2+}$). Conformément à la classification de PEARSON, une complexation de la dithiole-1,2 thione-3 avec ces acides "durs" était improbable. Une réduction des ions a lieu, et le coordinat organique non oxydé réagit avec $Ti^{3+}$, $Fe^{2+}$ et $Cu^{2+}$ formés pour donner une série de nouveaux complexes de types : $\{TiX_3L_2\}_2$

$\{TiX_3L_{1,5}\}_2$ (X = Cl ou Br), $\{FeX_2L_2\}$ (X = Cl,Br,I), $\{CuXL_2\}$ (X = Cl,Br ou $NO_3$) et $\{CuXL_3\}$ (X = Cl ou Br). Dans le cas du vanadium la réduction est partielle, et les composés, trop instables, n'ont pu être étudiés.

Les produits $\{FeX_2L_2\}$ peuvent être également synthétisés à partir de sels du fer(II). Le degré d'oxydation(II) du fer dans les complexes $\{FeX_2L_2\}$, obtenus par l'une ou l'autre méthode de préparation a été vérifié, en particulier, par la valeur du déplacement isomère des spectres "Mössbauer". Ce déplacement ($\delta$ = + 0,78 ± 0,03 mm.$s^{-1}$) est de l'ordre de grandeur de celui obtenu habituellement pour les composés tétraédriques du fer(II). Un tel entourage de l'ion central a été confirmé par l'analyse des spectres infrarouges et électroniques. Une seule transition d-d est notée sur ces derniers, vers 5000 $cm^{-1}$, en accord avec la stéréochimie indiquée.

L'addition du chlorure ou bromure de titane $TiX_4$ à la dithiole-1,2 thione-3 se fait avec un grand dégagement de chaleur et un changement radical de la couleur de la solution, dans $CCl_4$, de ce coordinat soufré; l'addition de $TiF_4$ ne donne lieu, elle, à aucune réaction. Cette différence dans l'action de ces halogénures de titane vis-à-vis de la dithiole-1,2 thione-3 milite en faveur d'une réduction de Ti(IV) par la molécule organique, lorsque l'halogénure utilisé est le chlorure ou le bromure. Par ailleurs, les spectres par réflectance des composés du titane sont caractérisés par une absorption, relativement intense, vers 15000 $cm^{-1}$, son énergie est compatible avec une transition d-d, confirmant ainsi le degré(III) du métal. Une symétrie pseudo-octaédrique des complexes a été proposée d'après les spectres électroniques. Le faible paramagnétisme du titane(III) (0,4-1,0 m.B.) dans les produits implique une structure polymère.

Seul un degré I du cuivre était en accord avec les résultats analytiques des solides obtenus. Ce degré a été confirmé par le diamagnétisme ou le très faible paramagnétisme du cuivre dans ces échantillons, ainsi que par les spectres de réflectance et de résonance paramagnétique électronique. Quant à la stéréochimie des complexes, elle n'a pu être établie de manière indiscutable.

Dans la troisième partie de notre travail, la stéréochimie d'un certain nombre de composés moléculaires de la dithiole-1,2 thione-3 avec les éléments du groupe $II_B$ ($Hg^{2+}$ et $Zn^{2+}$) et $Sn^{4+}$ a été

déterminée. Pour cela nous avons synthétisé une nouvelle série de ces complexes; les analogues de nombre d'entre eux, en particulier avec l'étain(IV) et le mercure(II), avaient déjà été signalés dans la littérature.

Une structure dimère des composés pseudo-tétraédriques du mercure(II) $\{HgX_2L\}_2$ (X = Cl ou Br) ou $\{HgX_2L_{1,5}\}_2$ a été proposée; sur certains diagrammes infrarouges, les bandes de vibration $\nu Hg\text{-}X_{terminal}$ et $\nu Hg\text{-}X_{ponté}$ ont été mises en évidence.

La symétrie pseudo-tétraédrique du zinc(II) dans les composés $\{ZnX_2L_2\}$ (X = Cl,Br ou I), proposée d'après les positions des bandes de vibration $\nu Zn\text{-}X$, est confirmée par l'analogie des diagrammes de DEBYE-SCHERRER de $\{ZnX_2L_2\}$, $\{CoX_2L_2\}$ ou $\{NiX_2L_2\}$.

Quant aux produits de l'étain(IV) $\{SnX_4L_2\}$ leurs spectres infrarouges sont typiques de ceux de composés pseudo-octaédriques de configuration *trans*. La faiblesse de l'interaction étain(IV)-coordinats est mise en évidence par les paramètres "Mössbauer".

Dans les trois premiers chapitres nous avons vérifié, avec la dithiole-1,2 thione-3, le postulat de PEARSON qui dit qu'un acide "dur" forme un complexe stable avec une base "dure", et un acide "mou" réagit préférentiellement avec une base "molle". Ainsi aucun complexe de la dithiole-1,2 thione-3 avec les ions $Mg^{2+}$,$Mn^{2+}$,$Al^{3+}$,$Co^{3+}$,$Fe^{3+}$,$Ti^{4+}$ et $Zr^{4+}$ n'a pu être isolé confirmant le caractère "dur" de ces acides vis-à-vis d'une base "molle". Par contre, conformément aux prévisions, nous avons obtenu des composés nouveaux avec les acides "mous" ou "intermédiaires" que sont $Ti^{3+}$,$Fe^{2+}$,$Co^{2+}$,$Ni^{2+}$,$Cu^{2+}$,$Zn^{2+}$, composés qui viennent s'ajouter à la liste de ceux, déjà signalés, avec les métaux lourds "mous" tels que $Hg^{2+}$,$Sn^{4+}$ et $Sb^{5+}$,$Pt^{4+}$,$Au^{4+}$,$Au^{3+}$,$Sb^{3+}$,$Bi^{3+}$,$Pd^{2+}$,$Cd^{2+}$,$Ag^{+}$.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les complexes de quelques ions de la première série de transition $Fe^{2+}$,$Co^{2+}$,$Ni^{2+}$,$Cu^{2+}$ et $Zn^{2+}$ avec les coordinats (diphényl-3,5 Δ4-thiadiazoline-1,3,4 ylidène-2)*p*-méthoxythioacétophénone ($L_S$) ou *p*-méthoxyacétophénone ($L_O$). Ces ligandes sont caractérisés par leur volume important, leur flexibilité et l'existence en leur sein de plusieurs donneurs potentiels, le soufre, l'azote, l'oxygène. Une série de composés, de types : $\{CoX_2L_2\}$, $\{NiX_2L_2\}$, $\{FeX_2L_2\}$, $\{ZnX_2L_2\}$ et $\{CuXL_2\}$ est obtenue.

D'après les valeurs de leurs moments magnétiques, l'allure de leurs spectres électroniques et l'analogie des diagrammes de DEBYE-SCHERRER de certains composés, un entourage pyramide à base carrée a été proposé pour le cobalt(II), le fer(II) et le zinc(II), et un environnement bipyramide-trigonal pour le nickel(II), pour le cobalt dans $\{CoI_2(L_S)_2\}$ et le zinc dans $\{ZnI_2(L_S)_2\}$. Avec le thiocyanate de cobalt(II) et $L_O$ la symétrie du complexe serait pseudo-tétraédrique. Le ligande $L_S$ réduit les sels de cuivre(II) pour donner des composés de type $\{CuX(L_S)_2\}$ (X = Cl ou Br).

Dans le cas des composés pentacoordinés deux stéréochimies peuvent être proposées pour les complexes "pyramide à base carrée" monomères : une géométrie faisant intervenir un coordinat L bidentate et un coordinat monodentate, les deux autres sommets du pentagone étant occupés par les halogénures, ou une structure caractérisée par une sixième liaison longue, avec deux coordinats L bidentates. Selon les critères qui favorisent la multiplicité de spin dans les complexes pentacoordinés (l'électronégativité et les constantes de réactivité nucléophile des donneurs), une certaine préférence peut être accordée au premier modèle. Cependant, en l'absence de la détermination des masses molaires des produits, une structure dimère ou polymère n'est pas à exclure.

Pour les complexes "bipyramide-trigonal" du cobalt(II) et du nickel(II), les champs axiaux et équatoriaux ont été calculés d'après les fréquences expérimentales des transitions électroniques. D'après ces calculs, une forte distorsion de la bipyramide trigonale selon l'axe des z a été mise en évidence dans le composé $\{CoI_2(L_S)_2\}$. Le champ axial reste inchangé quand on passe de $\{NiBr_2(L_S)_2\}$ à $\{NiI_2(L_S)_2\}$, ceci laisse supposer que les coordinats axiaux sont les mêmes dans les deux complexes. Par contre, le champ équatorial diminue quand on remplace le brome par l'iode. Ceci suggère, pour les composés de Ni(II), une stéréochimie avec deux atomes d'halogéne sur le plan équatorial.

La stéréochimie proposée, pour chacun des composés étudié dans ce mémoire, semble la plus probable. Elle a été établie d'après les résultats de différentes mesures physiques. Cependant une structure moléculaire définitive des nouveaux composés ne peut être obtenue que par la diffraction des rayons X.

# B I B L I O G R A P H I E


1. F. RUNGE, Z. EL-HEWCHI, H. RENNER et E. TREGER, J.prakt.Chem.,1960,11,284.
2. P.S. LANDIS, Chem.Rev.,1965,65,237.
3. W. DIVELEY, K. BRACK et A.D. LOHR, Agr.Food Chem.,1964,12,251.
4. A. LÜTTRINGHAUS et H. GOETZE, Angew.Chem.,1952,64,661.
5. N. LOZAC'H et J. VIALLE, "The Chemistry of Organic Sulfur Compounds", Vol.II, Pergamon Press, Oxford,1966.
6. A. HORDVIK, Acta Chem.Scand.,1963,17,1809.
7. A.I. ZASLOVSKII et Y.D. KONDROSHOV, J.Gen.U.S.S.R.,1949,19,1144.
8. W.L. KEHL et G.A. JEFFREY, Acta Cryst.,1958,11,813.
9. G.A. JEFFREY et R. SHIONO, Acta Cryst.,1959,12,447.
10. S.C. ABRAHAMS, Quart.Rev.Chem.Soc.Lond.,1956,10,407.
11. J. DONOHUE, A. CARON et E. GOLDISH, Nature,1958,182,518.
12. A. KUTOGLU et H. HELLNER, Angew.Chem.,1966,5,965.
13. L.S. BARTELL et R.A. BONHAM, J.Chem.Phys.,1957,27,1414.
14. O. BASTIANSEN, L. HEDBERG et K. HEDBERG, J.Chem.Phys.,1957,27,1311.
15. M.G. VORONKOV, V.I. MINKIN, O.A. OSIPOV, M.G. KOGAN et T. LAPINA, Khim. Geterotsikl.Soedin.,1967,4,758.
16. R.G. PEARSON, J.Chem.Educ.,1968,9,581.
17. M.G. VORONKOV, A.S. BROUN, G.B. KARPENKO, Zh.Obshch.Khim.,1949,19,1927.
18. P.S. LANDIS et L.A. HAMILTON, J.Org.Chem.,1960,25,1742.
19. Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.Fr.,1952,1076.
20. B. BÖTTCHER et A. LÜTTRINGHAUS, Ann.Chem.,1947,557,89.
21. N. LOZAC'H et O. GAUDIN, C.R.Acad.Sci.,1947,225,1162.
22. A. LÜTTRINGHAUS et R. CORDES, Angew.Chem.,1955,67,274.
23. N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.Fr.,1949,840.
24. M.G. VORONKOV et F.P. TSIPER, Zh.Anal.Khim.,1951,6,331.

25. A.I. BUSEV et V.V. EVSIKOV, Sovrem.Methody Khim.Teknol.Kontr.Proizood, 1968,87.
26. A.I. BUSEV et V.V. EVSIKOV, Vestn.Mosk.Univ.Khim.,1972,13,81.
27. A.I. BUSEV et V.V. EVSIKOV, Zh.Anal.Khim.,1970,25,953.
28. A. LÜTTRINGHAUS, Angew.Chem.,1950,62,450.
29. A.I. BUSEV, V.V. EVSIKOV et F.A. KHROMOVA, Vestn.Mosk.Univ.Khim., 1969,1,99.
30. J.P. BROWN, J.Chem.Soc.(C),1968,1077.
31. MONSANTO CHEMICALS LIMITED, brevet français,1965,n°1.442.450.
32. M. NARDELLI, I. CHIERICI et A. BRAIBANTI, Gazz.Chim.Ital.,1958,88,37.
33. S.L. HOLT Jr. et R.L. CARLIN, J.amer.chem.Soc.,1964,86,3017.
34. R.L. CARLIN et S.L. HOLT Jr., Inorg.Chem.,1963,2,849.
35. G. YAGUPSKY, R.H. NEGROTTI et R. LEVITUS, J.inorg.nucl.Chem.,1965, 27,2603.
36. T. TARANTELLI, P. RICCIERI et C. FURLANI, J.inorg.nucl.Chem.,1969, 31,3585.
37. F.A. COTTON, O.D. FAUT et J.T. MAGUE, Inorg.Chem.,1964,3,17.
38. O. PIOVESANA et C. FURLANI, J.inorg.nucl.Chem.,1968,30,1249.
39. D. de FILIPPO et C. PRETI, J.chem.Soc.(A),1970,1904.
40. U. AGARWALA, V.A. NARAYAN et S.K. DIKSHIT, Canad.J.Chem.,1967,45,1057.
41. U. AGARWALA et S.K. DIKSHIT, J.inorg.nucl.Chem.,1968,30,1245.
42. B. SINGH et R. SINGH, J.inorg.nucl.Chem.,1972,34,3449.
43. S.K. MADAN et M. SULICH, Inorg.Chem.,1966,5,1662.
44. S.K. MADAN et C. GOLDSTEIN, J.inorg.nucl.Chem.,1966,28,1251.
45. T. du BOIS et D.W. MEEK, Inorg.Chem.,1967,6,1395.
46. J. LEWIS, R.S. NYHOLM et D.J. PHILLIPS, J.chem.Soc.,1962,2177.
47. D.M.L. GOODGAME et L.M. VENANZI, J.chem.Soc.,1963,5909.
48. F.A. COTTON, D.M.L. GOODGAME, M. GOODGAME et A. SACCO, J.amer.chem.Soc., 1961,83,4157.
49. J.F. COETZEE et G.P. CUNNINGHAM, J.amer.chem.Soc.,1965,87,2529.
50. F.A. COTTON et D.M.L. GOODGAME, J.chem.Soc.,1960,5267.
51. F.A. COTTON, D.M.L. GOODGAME et M. GOODGAME, J.amer.chem.Soc., 1961,83,4690.
52. A.B.P. LEVER et S.M. NELSON, J.chem.Soc.(A),1966,859.
53. A.E. UNDERHILL et D.E. BILLING, Nature,1966,210,384.
54. J. FABIAN et R. MAYER, Chem. and Ind.,1966,1962.

55. D. GENTRIC et P. SAUMAGNE, Int.J.Sulfur Chem.(A),1972,2,15.
56. D. GENTRIC, J. LAURANSAN et P. SAUMAGNE, Communication à la Société Chimique de l'Ouest,Brest,10 novembre 1972.
57. R.J.H. CLARK et C.S. WILLIAMS, Inorg.Chem.,1965,4,350.
58. A. SABATINI et L. SACCONI, J.amer.chem.Soc.,1964,86,17.
59. A.M. BRODIE, S.H. HUNTER, G.A. RODLEY et C.J. WILKINS, J.chem.Soc.(A), 1968,987 et 2039.
60. D. ADAMS et J.B. CORNELL, J.chem.Soc.(A),1968,1299.
61. D.M.L. GOODGAME, M. GOODGAME et F.A. COTTON, J.amer.chem.Soc., 1961,83,4161.
62. A.B.P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London - New-York,1968.
63. A. OUCHI, M. HYODO et Y. TAKAHASHI, Bull.Chem.Soc.Jap.,1967,40,2819.
64. A. OUCHI, M. NAKATANI et Y. TAKAHASHI, Bull.Chem.Soc.Jap.,1968,41,2044.
65. Q. LOONEY et B.E. DOUGLAS, Inorg.Chem.,1970,9,1955.
66. C.K. JORGENSEN, J.inorg.nucl.Chem.,1962,24,1571.
67. G.E. COATES et C. PARKIN, J.chem.Soc.,1963,421.
68. F. PETILLON et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.Fr.,1971,2455.
69. W.J. EILBECK, F. HOLMES, C.E. TAYLOR et A.E. UNDERHILL, J.chem.Soc.(A), 1968,1189.
70. W.J. EILBECK, F. HOLMES, G.E. TAYLOR et A.E. UNDERHILL, J.chem.Soc.(A), 1968,128.
71. P.P. SINGH et R. RIVEST, Canad.J.Chem.,1968,46,2361.
72. D.M.L. GOODGAME, M. GOODGAME et M.J. WEEKS, J.chem.Soc.(A),1967,1676.
73. C.K. JORGENSEN, Acta Chem.Scand.,1962,16,2017.
74. A. YAMAGUCHI, R.B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, T.J. LANE, C. CURRAN et J.V. QUAGLIANO, J.amer.chem.Soc.,1958,80,527.
75. G. KAUFMANN, M.J.F. LEROY et R. ROHMER, Bull.Soc.chim.Fr.,1967,900.
76. M. BIGORNE, Communication privée.
77. A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull.Soc.chim.Fr.,1959,1398.
78. D. MELENNEC, Diplôme d'Etudes Supérieures, Faculté des Sciences de Brest,1966.
79. N.N. GREENWOOD, Chemistry in Britain,1967,3,56.
80. N.N. GREENWOOD et T.C. GIBB, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman et Hall Ltd,Londres,1971.
81. H. SANO et H. KONO, Bull.Chem.Soc.Jap.,1965,38,1228.

82. C.D. BURBRIDGE et D.M.L. GOODGAME, J.chem.Soc.(A),1968,1074.
83. P.R. EDWARDS et C.E. JOHNSON, J.Chem.Phys.,1968,49,211.
84. W.M. REIFF, W.A. BAKER Jr. et N.E. ERICKSON, J.amer.chem.Soc., 1968,90,4794.
85. R.A. KRAUSE et D.H. BUSCH, J.amer.chem.Soc.,1960,82,4830.
86. D.A. BALDWIN, A.B.P. LEVER et R.V. PARISH, Inorg.Chem.,1969,8,107.
87. F.G. MOERS, J.W.M. GOOSSENS et J.P. LANGHOUT, J.inorg.nucl.Chem., 1973,25,855.
88. F.G. MOERS et J.J. STEGGERDA, J.inorg.nucl.Chem.,1968,30,3217.
89. A.E. WICKENDEN et R.A. KRAUSE, Inorg.Chem.,1965,4,404.
90. P.C. CROUCH, G.W.A. FOWLES et R.A. WALTON, J.chem.Soc.(A),1968,2172.
91. C.K. JORGENSEN, "Halogen Chemistry", Academic-Press, New-York, 1967,1,265.
92. M.R. SULIMAN et E.P. SCHRAM, Inorg.Chem.,1973,12,923.
93. R.J.H. CLARK, J. LEWIS et R.S. NYHOLM, J.chem.Soc.,1963,2460.
94. G.W.A. FOWLES, R.A. HOODLESS et R.A. WALTON, J.chem.Soc.,1963,5873.
95. R.J.H. CLARK, Spectrochim.Acta,1965,21,955.
96. G.W.A. FOWLES, T.E. LESTER et R.A. WALTON, J.chem.Soc.(A),1968,198.
97. R.J.H. CLARK, "The Chemistry of Titanium and Vanadium", Elsevier Publishing Company, Amsterdam-Londres-New-York,1968.
98. R.K.Y. HO, S.E. LIVINGSTONE et T.N. LOCKYER, Aust.J.Chem.,1966,19,1179.
99. L.F. LINDOY, S.E. LIVINGSTONE, T.N. LOCKYER et N.C. STEPHENSON, Aust.J.Chem.,1966,19,1165.
100. M.S. WEININGER, G.W. HUNT et E.L. AMMA, Chem.Comm.,1972,1140.
101. W.A. SPOFFORD et E.L. AMMA, Chem.Comm.,1968,405.
102. R.G. VRANKA et E.L. AMMA, J.amer.chem.Soc.,1966,88,4270.
103. F.G. MOERS, W.P.J. BOSMAN et P.T. BEURSKENS, J.cryst.molec.Struct., 1972,2,23.
104. F.G. MOERS, J.W.M. GOOSSENS et J.P.M. LANGHOUT, J.inorg.nucl.Chem., 1973,35,855.
105. G.W.A. FOWLES et T.E. LESTER, J.chem.Soc.(A),1968,1180.
106. G.W.A. FOWLES, T.E. LESTER et B.J. RUSS, J.chem.Soc.(A),1968,805.
107. R.S.P. COUTTS et P.C. WAILES, Aust.J.Chem.,1968,21,2199.
108. R.S.P. COUTTS, R.L. MARTIN et P.C. WAILES, Aust.J.Chem.,1972,25,1401.
109. R.S.P. COUTTS, R.L. MARTIN et P.C. WAILES, Aust.J.Chem.,1973,26,941.

110. T. BIRCHALL et M.F. MORRIS, Canad.J.Chem.,1972,50,211.
111. N. LOZAC'H et Y. MOLLIER, Bull.Soc.chim.Fr.,1950,1243.
112. L. LEGRAND, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.Fr.,1953,327.
113. G. SCHWARZENBACH, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Editeurs H.J. Emelius et A.G. Sharpe, Academic press Inc.,New-York,1961.
114. P. BISCARINI, L. FUSINA et G.D. NIVELLINI, J.C.S.Dalton,1972,1003.
115. G.B. DEACON, J.H.S. GREEN et D.J. HARRISON, Spectrochim.Acta,1968, 24A,1921.
116. D. de FILIPPO,F. DEVILLANOVA, C. PRETI et G. VERANI, J.chem.Soc.(A), 1971,1465.
117. G.E. COATES et D. RIDLEY, J.chem.Soc.,1964,166.
118. I.S. AHUJA et P. RASTOGI, J.chem.Soc.(A),1970,2161.
119. I.R. BEATTIE, G.P. McQUILLAN, L. RULE et M. WEBSTER, J.chem.Soc., 1963,1514.
120. A. FINCH et D. STEELE, European Res.Office U.S. Dept.of Navy, contrat n° 62558.
121. J.A. DOUEK et J.T. SPICKETT, J.inorg.nucl.Chem.,1973,35,511.
122. J. PHILIP, M.A. MULLINS et C. CURRAN, Inorg.Chem.,1968,7,1895.
123. A.J. CARTY, T. HINSPERGER, L. MIHICHUK et H.D. SHARMA, Inorg.Chem., 1970,9,2573.
124. I.R. BEATTIE, R. HULME et L. RULE, J.chem.Soc.,1965,1581.
125. M. WEBSTER et H.E. BLAYDEN, J.chem.Soc.(A),1969,2443.
126. D. CUNNINGHAM, M.J. FRAZER et J.D. DONALDSON, J.chem.Soc.(A), 1971,2049.
127. I.R. BEATTIE, M. MILNE, M. WEBSTER, H.E. BLAYDEN, P. JONES, R.C.G. KILLEAN et J.L. LAWRENCE, J.chem.Soc.(A),1969,482.
128. J.P. SANCHEZ, Y. LLABADOR et J.M. FRIEDT, J.inorg.nucl.Chem., 1973,35,3557.
129. I. BRANDEN, Acta Chem.Scand.,1963,17,759.
130. P.A. YEATS, J.R. SAMS et F. AUBKE, Inorg.Chem.,1970,4,740.
131. I.R. BEATTIE et L. RULE, J.chem.Soc.,1964,3267.
132. S. ICHIBA, M. MISHIMA, H. SAKAI et H. NEGITA, Bull.Chem.Soc.Jap., 1968,41,49.
133. I. LINDQVIST, "Inorganic Adducts Molecules of Oxo-compounds", Springer,Berlin,1963.
134. R.V. PARISH et R.H. PLATT, J.chem.Soc.(A),1969,2145.

135. R.V. PARISH et R.H. PLATT, Chem.Comm.,1968,1118.
136. B.W. FITZSIMMONS, N.J. SEELEY et A.W. SMITH, J.chem.Soc.(A), 1969,143.
137. K.M. ALI, D. CUNNINGHAM, M.J. FRAZER, J.D. DONALDSON et B.J. SENIOR, J.chem.Soc.(A),1969,2836.
138. A.G. DAVIES, H.J. MILLEDGE, D.C. PUXLEY et P.J. SMITH, J.chem.Soc.(A), 1970,2862.
139. J.L.K. de VRIES et R.H. HERBER, Inorg.Chem.,1972,11,2458.
140. H.A. STÖCKLER et H. SANO, Trans.Faraday Soc.,1968,64,577.
141. M. CORDEY-HAYES, R.D.W. KAMMITH, R.D. PEACOCK et G.D. RIMMER, J.inorg.nucl.Chem.,1969,31,1515.
142. A.Y. ALEKSANDROV, K.P. MITROFANOV, L.S. POLAK et V.S. SHPINEL, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.,1963,148,126.
143. W.T. REICHLE, Inorg.Chem.,1966,5,87.
144. V.V. KHRAPOV, V.I. GOLDANSKII, R.G. KOSTYANOVSKII et A.K. PROKOFEV, Zh.Obshch.Khim.,1967,37,3.
145. A.Y. ALEKSANDROV, V.I. BREGADSE, V.I. GOLDANSKII, L.I. ZAKHARKIN, O.Y. OKHLOBYSTIN et V.V. KHRAPOV, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 1965,165,593.
146. V.A. BRYUKHANOV, V.I. GOLDANSKII, N.N. DELYAGIN, L.A. KORYTKV, E.F. MAKOROV, I.P. SUZDALEV et V.S. SHPINEL, Zhur.eksp.teor.Fiz., 1962,43,448.
147. R.C. POLLER et J.N.R. RUDDICK, J.C.S. Dalton,1972,555.
148. V. LORENZELLI, Gazz.Chim.Ital.,1965,95,218.
149. M. MAGUET, Y. POIRIER et J. TESTE, Bull.Soc.chim.Fr.,1970,1503.
150. L.M. VENANZI, Angew.Chem.,1964,3,453.
151. G.S. BENNER, W.E. HATFIELD et D.W. MEEK, Inorg.Chem.,1964,3,1544.
152. G. DYER, J.G. HARTLEY et L.M. VENANZI, J.chem.Soc.,1965,1293.
153. G. DYER et D.W. MEEK, Inorg.Chem.,1965,4,1398.
154. G.S. BENNER et D.W. MEEK, Inorg.Chem.,1967,6,1399.
155. M. CIAMPOLINI et N. NARDI, Inorg.Chem.,1966,5,41.
156. T. du BOIS, Inorg.Chem.,1968,8,146.
157. T. du BOIS et F.T. SMITH, Inorg.Chem.,1973,12,735.
158. R. MORASSI et L. SACCONI, J.chem.Soc.(A),1971,492.
159. J.G. GIBSON et E.D. McKENZIE, J.chem.Soc.(A),1971,1029.
160. S.M. NELSON et J. RODGERS, Inorg.Chem.,1967,6,1390.

161. M. CIAMPOLINI et G.P. SPERONI, Inorg.Chem.,1966,5,45.
162. W.V. DAHLHOFF et S.M. NELSON, J.chem.Soc.(A),1971,2184.
163. M.R. LITZOW, L.W. POWER et A.M. TAIT, J.chem.Soc.(A),1970,2907.
164. L. SACCONI et I. BERTINI, Inorg.Chem.,1968,7,1178.
165. R. MORASSI, F. MANI et L. SACCONI, Inorg.Chem.,1973,12,1246.
166. M. CIAMPOLINI et N. NARDI, Inorg.Chem.,1967,6,445.
167. W.S. KELLY, G.H. FORD et S.M. NELSON, J.chem.Soc.(A),1971,388.
168. L.M. VALLARINO, V.L. GOEDKEN et J.V. QUAGLIANO Inorg.Chem., 1972,11,1466.
169. L. SACCONI, P. NANNELLI,N. NARDI et U. CAMPIGLI, Inorg.Chem., 1965,4,943.
170. L. SACCONI, M. CIAMPOLINI et G.P. SPERONI, Inorg.Chem.,1965,4,1116.
171. L. SACCONI, J.chem.Soc.(A),1968,2997.
172. K.C. DASH et D.V.R. RAO, Z.Anorg.Allgem.Chem.,1966,345,217.
173. N.A. BAILEY, J.G. GIBSON et E.D. McKENZIE, Chem.Comm.,1969,741.
174. M. BACCI, S. MIDOLLINI, P. STOPPIONI et L. SACCONI, Inorg.Chem., 1973,12,1801.
175. M. di VAIRA et P.L. ORIOLI, Inorg.Chem.,1967,6,955.
176. Z. DORI, R. EISENBERG et H.B. GRAY, Inorg.Chem.,1967,6,483.
177. A. BIANCHI, P. DAPPORTO, G. FALLANI, C.A. GHILARDI et L. SACCONI, J.C.S. Dalton,1973,641.
178. A. BIANCHI-ORLANDINI, C. CALABRESI, C.A. GHILARDI, P.L. ORIOLI et L. SACCONI, J.C.S. Dalton,1973,1383.
179. P.R.H. ALDERMAN, P.G. OWSTON et J.M. ROWE, J.chem.Soc.,1962,668.
180. P. PAULING, G.B. ROBERTSON et G.A. RODLEY, Nature,1965,207,73.
181. J.K. STALICK, P.W.R. CORFIELD et D.W. MEEK, Inorg.Chem.,1973,12,1668.
182. I.G. DANCE, M. GERLOCH, J. LEWIS, F.S. STEPHENS et F. LIONS, Nature,1966,210,298.
183. M. di VAIRA et A. BIANCHI-ORLANDINI, Inorg.Chem.,1973,12,1292.
184. J.A. BERTRAND et D.L. PLYMALE, Inorg.Chem.,1966,5,879.
185. C.P. BROCK, J.P. COLLMAN, G. DOLCETTI, P.H. FARNHAM, J.A. IBERS, J.E. LESTER et C.A. REED, Inorg.Chem.,1973,12,1304.
186. R.J. GILLESPIE, J.chem.Soc.,1963,4672.
187. J. LEWIS, R.S. NYHOLM et G.A. RODLEY, Nature,1965,207,72.
188. F. LIONS, I.G. DANCE et J. LEWIS, J.chem.Soc.(A),1967,565.

189. D.M.L. GOODGAME, M. GOODGAME et G.W. RAYNER-CANHAM, Inorg.Chim.Acta, 1969,3,399.

190. M. GERLOCH, J.chem.Soc.(A),1966,1317.

191. M. CIAMPOLINI et I. BERTINI, J.chem.Soc.(A),1968,2241.

192. D.M. ADAMS, "Metal-ligand and Related Vibrations", Edward Arnold Ldt, Londres,1967.

193. D.J. BRYSON et R.H. NUTALL, Inorg.nucl.chem.Lett.,1969,5,347.

194. F. PETILLON, J.E. GUERCHAIS et D.M.L. GOODGAME, J.C.S. Dalton, 1973,1209.

195. G. DORANGE et J.E. GUERCHAIS, Bull.Soc.chim.Fr.,1971,43.

196. R. PINEL, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim.Fr.,1966,1049.

197. M. MAGUET, Thèse de 3e cycle, Brest,1970.

198. L. SACONNI, P.L. ORIOLI et M. di VAIRA, J.amer.chem.Soc.,1965,87,2059.

199. L. SACCONI, J.chem.Soc.(A),1970,248.

200. Z. DORI et H.B. GRAY, J.amer.chem.Soc.,1966,88,1394.

201. L. SACCONI, I. BERTINI et R. MORASSI, Inorg.Chem.,1967,6,1548.

202. J.S. JUDGE et W.A. BAKER, Inorg.Chim.Acta,1967,1,239.

203. Z. DORI et H.B. GRAY, Inorg.Chem.,1968,7,889.

204. L. SACCONI, R. MORASSI et S. MIDOLLINI, J.chem.Soc.(A),1968,1510.

205. M. CIAMPOLINI et J. GELSOMINI, Inorg.Chem.,1967,6,1821.

206. L. SACCONI, G.P. SPERONI et R. MORASSI, Inorg.Chem.,1968,7,1521.

207. S.M. NELSON et W.S. KELLY, Chem.Comm.,1968,436.

208. L. SACCONI et R. MORASSI, J.chem.Soc.(A),1968,2997.

209. R.G. HAYTER, Inorg.Chem.,1963,2,932.

210. K. ISSLEIB et E. WENSCHUH, Z.Anorg.Chem.,1960,305,15.

211. G. DEGISCHER et G. SCHWARZENBACH, Helv.Chim.Acta,1966,49,1927.

212. T.R. DICK et S.M. NELSON, Inorg.Chem.,1969,8,1208.

213. L. SACCONI et G.P. SPERONI, Inorg.Chem.,1968,7,295.

214. J.S. WOOD, Inorg. Chem.,1968,7,852.

215. R.L. CARLIN et T.S. PIPER, J.Chem.Phys.,1960,33,1208.

216. M. CIAMPOLINI, Inorg.Chem.,1966,5,35.

217. F. PETILLON et J.E. GUERCHAIS, Canad.J.Chem.,1971,49,2598.

218. G. CHARLOT, "Les Méthodes de la Chimie Analytique", Masson et Cie, Paris,1961.

219. J. LEWIS et R.G. WILKINS, "Modern Coordination Chemistry", Interscience publishers Inc.,New-York,1964.

Vu

Le Président du Jury :

M.J. GUERCHAIS

Vu

Le Directeur de l'U.E.R.

Sciences Exactes et Naturelles :

Mme J. COURTOT

Vu et permis d'imprimer

BREST le 6 novembre 1973

Le Président de l'Université

de Bretagne Occidentale

M.J. QUERRE